Modellmäßige Behandlung der Wärmeleitfähigkeit bei komplizierten Gefügen

Der Technischen Fakultät der
Universität Erlangen-Nürnberg

zur Erlangung des Grades
DOKTOR-INGENIEUR

vorgelegt von
Hans-Jürgen Beie

Erlangen 1986

1986 № 211

Modellmäßige Behandlung der Wärmeleitfähigkeit bei komplizierten Gefügen

Der Technischen Fakultät der
Universität Erlangen-Nürnberg

zur Erlangung des Grades
DOKTOR-INGENIEUR

vorgelegt von
Hans-Jürgen Beie

Erlangen 1986

Als Dissertation genehmigt von der
Technischen Fakultät der
Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung: 29.11.1985
Tag der Promotion: 27.02.1986

Dekan: Prof. Dr.-Ing. H. Brand
Berichterstatter: Prof. Dr. H. J. Oel
Prof. Dr. H. Mughrabi

INHALT

1. Einleitung 3

2. Grundlagen 5
2.1. Wärmeleitfähigkeit und analoge Eigenschaften 5
2.2. Die verschiedenen Arten der Wärmeübertragung 7
2.2.1. Wärmeübertragung in Feststoffen 7
2.2.2. Wärmeübertragung in Gasen 8
2.2.3. Wärmeübertragung durch Strahlung in porösen Körpern 9
2.3. Reihen- und Parallelschaltung als Grenzfälle für reale Mischkörper 12

3. Rechenmodelle
3.1. Widerstandsmodelle 15
3.1.1. Einfache Kombinationen von Reihen- und Parallelschaltung 15
3.1.2. Die logarithmische Mischungsregel und ihre Erweiterung 18
3.1.3. Modelle mit vereinfachter regelmäßiger Geometrie 19
3.1.4. Ansätze zur Berücksichtigung des statistischen Aufbaus von Mischkörpern 20
3.2. Lösung der Feldgleichungen 25
3.2.1. Unterscheidung zwischen Einlagerungs- und Durchdringungsgefüge 25
3.2.2. Die Gleichung von MAXWELL für geringe Dispergentenkonzentration 26
3.2.3. Regelmäßig angeordnete Einlagerungen 27
3.2.4. Regellos verteilte Einlagerungen 28
3.2.5. Erweiterung auf Durchdringungsgefüge 35

4. Vergleich verschiedener Rechenmodelle mit experimentellen Daten 38
4.1. Thermische und elektrische Leifähigkeit von Modellsystemen mit Einlagerungsstruktur 38
4.2. Einlagerungsstruktur mit niedriger Matrixkonzentration 47
4.3. Wechsel vom Einlagerungs- zum Durchdringungstyp 52
4.4. Wärmeleitleitfahigkeit von dreiphasigen Körpern 56
4.5. Zusammenfassung 51

5. Berechnung der Wärmeleitfähigkeit bei komplizierten Gefügen am Beispiel des Gasbetons 63
5.1. Charakterisierung der Gasbetonstruktur 63
5.1.1. Phasenbestand 63
5.1.2. Reales Gefüge 64
5.1.3. Gefügemodell 67
5.2. Wärmeleitfähigkeit der Gefügekomponenten 68
5.3. Rechengang für Gasbeton 70
5.3.1. Wärmeleitfähigkeit des Bindemittelgerüstes 70
5.3.2. Einfluß des Restquarzes 71
5.3.3. Makroporen 73
5.3.4. Vergleich mit experimentellen Daten und Diskussion 73
5.4. Einfluß der Porengrößenverteilung 76
5.5. Einfluß der Carbonatisierung 78
5.5.1. Carbonatisierung der CSH-Phase 78
5.5.2. Berechnung der Zusammensetzung des CSH-Gerüstes 79
5.5.3. Berechnung der Wärmeleitfähigkeit 81
5.5.4. Rechenbeispiele 81
5.6. Zusammenfassung der Modellrechnungen am Gasbeton 85

6. Zusammenfassung 86

7. Literatur 87

ANHANG

A Numerische Lösung der allgemeinen Gleichungen für Einlagerungs- bzw. Durchdringungsgefüge 96
B Verfahren zur Berechnung von mehrphasigen Einlagerungsstrukturen 98

1. Einleitung

Angesichts weiterhin hoher Energiekosten und in dem Bestreben unnötige Umweltbelastungen zu vermeiden werden sowohl im industriellen als auch im privaten Bereich zunehmend energiesparende Techniken eingesetzt.

Dazu gehört auch die Verbesserung wärmedämmender Materialien, die zur Verminderung von Wärmeverlusten bei energieintensiven Fertigungstechniken in der Industrie oder zur Verringerung von Heizkosten in den privaten Haushalten eingesetzt werden.

So sind z.B. auf dem Baustoffsektor in letzter Zeit vermehrte Bemühungen zu erkennen, die Wärmeleitleitfähigkeit von Wandbaustoffen zu senken. Dies ist wegen der derzeit schlechten wirtschaftlichen Situation im Bereich der Bauindustrie zusätzlich mit starken Konkurrenzkämpfen der Baustoffproduzenten verbunden.

Der Bereich der Mikroelektronik hat im letzten Jahrzehnt einen rasanten Aufschwung erlebt.

Die Leistungsfähigkeit elektronischer Bauelemente wurde vorallem durch immer stärkere Integration logischer Schaltungen erheblich gesteigert. Ein Ende dieser Entwicklung ist bislang noch nicht absehbar.

Verschiedene keramische Werkstoffe, die entweder für passive Bauelemente oder wegen ihres hohen spezifischen Widerstandes als Trägermaterial (Substrate) bzw. als Gehäuse eingesetzt werden, gewinnen bei dieser Entwicklung zunehmend an Bedeutung. Mit steigender Packungsdichte muß auch für eine verbesserte Abfuhr der elektrischen Verlustwärme gesorgt werden, um die einwandfreie Funktion der Bauelemente zu gewährleisten. D.h. es werden Werkstoffe benötigt, die bei hohem elektrischen Widerstand gleichzeitig ein gutes Wärmeleitvermögen aufweisen.

Um solche Werkstoffe herstellen zu können, ist unter anderem die Kenntniss darüber wichtig, wie sich bestimmte physikalische Eigenschaften von mehrphasigen Materialien durch gezielte Änderung der Einzelkomponenten oder des strukturellen Aufbaus beeinflussen lassen.

Der Versuch der quantitativen Beschreibung solcher Zusammenhänge ist schon seit Anfang dieses Jahrhunderts (siehe Literaturverzeichnis) immer wieder Gegenstand zahlreicher Arbeiten.

Gerade bei den keramischen Werkstoffen sind oft langwierige Versuchs-

reihen notwendig, um die hinsichtlich der geforderten Eigeschaften optimale Zusammensetzung und die günstigsten Herstellungsparameter zu ermitteln.

Dieses empirische Vorgehen ließe sich in vielen Fällen verkürzen, wenn es gelänge, bestimmte Eigenschaften aus der Struktur und der Zusammensetzung der Werkstoffe rechnerisch vorherzusagen oder zumindest abzuschätzen.

Ziel dieser Arbeit war es, Rechenmodelle zu finden, mit denen es möglich ist, die Wärmeleitleitfähigkeit (oder andere Eigenschaften) von mehrphasigen Werkstoffen bei Kenntnis der Zusammensetzung und des Gefüges zu berechnen.

Es sollte gezeigt werden, ob solche Berechnungen auch bei komplizierten Strukturen anwendbar sind.

Darüber hinaus wurde angestrebt, die Wärmeleitleitfähigkeit von Baustoffen wie Gasbeton in Abhängigkeit vom Phasenbestand und der Gefügeausbildung zu berechnen, um nach Möglichkeit Erkenntnisse darüber zu gewinnen, wie sich die Wärmedämmeigenschaften dieses Baumaterials verbessern lassen.

2. Grundlagen

2.1. Wärmeleitleitfähigkeit und analoge Eigenschaften

Liegt in einem Material ein zeitlich konstanter Temperaturgradient vor, so fließt in ihm ein Wärmestrom, dessen Größe von der Höhe des Temperaturgefälles und der Wärmeleitleitfähigkeit des Materials abhängt:

$$\vec{j}_q = -\lambda \, \mathrm{grad} T \qquad (2.1)$$

mit $\vec{j}_q$ = Wärmestromdichte
λ = Wärmeleitleitfähigkeit
T = Temperatur

Eine analoge Beziehung gilt für den Stromfluß in einem zeitlich konstanten elektrischen Feld:

$$\vec{i} = \sigma \vec{E} \qquad (2.2)$$

mit $\vec{i}$ = elektrische Stromdichte
σ = spez. elektr. Leitfähigkeit
$\vec{E}$ = elektrische Feldstärke

Diese Analogie findet man auch in den Gleichungen, die die dielektrischen bzw. magnetischen Eigenschaften betreffen:

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} \qquad (2.3)$$

mit $\vec{D}$ = dielektrische Verschiebungsdichte
ε = relative Dielektrizitätskonstante
$\vec{E}$ = elektrische Feldstärke

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \qquad (2.4)$$

mit $\vec{B}$ = magnetische Induktion
μ = magnetische Permeabilität
$\vec{H}$ = magnetische Feldstärke

Den Gleichungen (2.1) bis (2.4) ist gemeinsam, daß sie zwei Vektoren linear miteinander verknüpfen. Sie beschreiben mathematisch das Materialverhalten unter Einfluß von magnetischen, elektrischen und Temperaturfeldern.

Aus diesen Gründen wurde in der Literatur für diese Materialeigenschaften der Begriff "Feldeigenschaften" geprägt /1,2,3/.

Die Gleichungen (2.1) bis (2.4) lassen sich verallgemeinert durch die Beziehung

$$\vec{j} = -\alpha \text{ grad } P \tag{2.5}$$

ausdrücken /34/, die besagt, daß der Fluß $\vec{j}$ dem Gradienten eines "Potentials" P proportional ist. Im stationären Fall gilt bei konstantem und quellenfreien Feldern für das Potential P die Laplace'sche Differentialgleichung

$$\text{div grad } P = 0 \tag{2.6}$$

Im Hinblick auf die Berechnung der Eigenschaften von mehrphasigen Werkstoffen ist dies insofern von Bedeutung, als Beziehungen, die für eine Eigenschaft, welche Gl.(2.6) erfüllt, abgeleitet wurden, auf alle anderen Materialeigenschaften, die ebenfalls die Laplace-Gleichung erfüllen, übertragbar sind /34/.

Dies ist auch experimentell weitgehend bestätigt, und in der Literatur wird von dieser Tatsache bei der Herleitung von Mischungsregeln häufig Gebrauch gemacht.

2.2. Die verschiedenen Arten der Wärmeübertragung

2.2.1. Wärmeübertragung in Feststoffen

Zur Wärmeübertragung im Festkörper tragen im allgemeinen mehrere Mechanismen bei.

Die Wärmeenergie kann in Form von Phononen (Gitterschwingungen), Elektronen, Photonen (elektromagnetische Strahlung) und in einigen Fällen auch durch Magnonen (magnetische Erregung) übertragen werden.

Die Gesamtleitfähigkeit eines Stoffes setzt sich dabei additiv aus den Beiträgen der einzelnen Energieträger zusammen /4/:

$$\lambda = 1/3 \quad c_i \; v_i \; l_i \qquad (2.7)$$

mit c_i = Beitrag zur spez. Wärmekapazität
v_i = mittlere Trägergeschwindigkeit
l_i = mittlere freie Weglänge

Die Einzelbeiträge der verschiedenen Leitungsmechnismen können je nach Material und Temperatur sehr stark variieren.

Während bei Metallen die Elektronen den größten Beitrag liefern - das Wiedemann-Franz'sche Gestz besagt, daß das Verhältnis von Wärme- und elektrischer Leitfähigkeit der absoluten Temperatur proportional ist /11/ - , dominiert bei den Isolatoren die Übertragung durch Gitterschwingungen.

Die Halbleiter nehmen eine Zwischenstellung ein, bei tiefen Temperaturen überwiegen die Gitterschwingungen, bei hohen Temperaturen spielen die Elektronen eine stärkere Rolle.

Magnonen können bei ferromagnetischen Stoffen bei tiefen Temperaturen durch Spinwechselwirkung zur Wärmeübertragung beitragen /4/.

Bei optisch teilweise transparenten Materialien wird auch durch Strahlung Wärme transportiert, wobei hier die mittlere freie Weglänge l_r der Photonen eine kritische Größe darstellt /5/. Bei optisch dichten Materialien ist $l_r = 0$, Photonen liefern also keinen Beitrag. Ist l_r groß gegen die Abmessungen des Körpers, so ist dieser vollkommen transparent. In diesem Fall ist der Beitrag zur Wärmeleitung aber keine Materialeigenschaft. Dies ist nur dann der Fall, wenn $l_r > 0$ und klein gegen die äußeren Abmessungen ist.

Der Strahlungsbeitrag ist stark temperaturabhängig und macht sich vorallem bei hohen Temperaturen bemerkbar /5/:

$$\lambda_r = 16/3\ \sigma\ n^2\ T^3\ l_r \qquad (2.8)$$

mit σ = Stefan-Boltzmann-Konstante
$= 5.667 \cdot 10^{-8} Wm^{-2}K^{-4}$
n = Brechungsindex
l_r = mittlere freie Weglänge der Photonen

2.2.2. Wärmeübertragung in Gasen

Zur Wärmeleitung in porösen Körpern tragen auch die in den Poren eingeschlossenen Gase bei. Für die Wärmeübertragung durch Gasmoleküle ohne Berücksichtigung von Konvektion ergibt sich aus der kinetischen Gastheorie die Beziehung /6/:

$$\lambda_m \propto \rho c_v\ v\ l_m \qquad (2.9)$$

mit ρ = Dichte
c_v = spez. Wärmekapazität bei konst. Volumen
l_m = mittl. freie Weglänge der Gasmoleküle
v = mittl. Teilchengeschwindigkeit

Im allgemeinen ist die Wärmeleitung in Gasen vom Druck unabhängig, da die Dichte direkt proportional, die mittlere freie Weglänge der Moleküle aber umgekehrt proportional zum Druck ist.

Sobald die mittlere freie Weglänge annähernd so groß oder größer als die Abmessungen des Gasraumes wird, ist Gl. (2.9) jedoch nicht mehr gültig, und die Wärmeleitleitfähigkeit wird druckabhängig.

Dieser molekulare Effekt spielt bei porösen Körpern entweder bei sehr niedrigen Gasdrucken (große mittlere freie Weglänge) oder bei sehr feinen Poren eine Rolle, wenn die Poren kleiner als die freie Weglänge der Gasmoleküle sind /7/.

In Tabelle 2.1 ist die Wärmeleitleitfähigkeit und die mittlere freie Weglänge einiger Gase aufgeführt.

Gas	l_m nm	λ_m $Wm^{-1}K^{-1} \cdot 10^3$
CO_2	39.7	14.4
H_2	112.3	169.9
N_2	60.0	24.3
O_2	64.7	24.6

Tabelle 2.1: Mittl. freie Weglänge l_m und Wärmeleitleitfahigkeit λ_m einiger Gase bei 273K und 1atm nach HUMMEL/6/.

Im allgemeinen treten in Gasen oder Flüssigkeiten unter Wirkung eines Temperaturgefälles Auftriebsströmungen auf. Diese sogenannte freie Konvektion beeinflußt die Wärmeübertragung in Gasen.

Nach KRISCHER /8/ können solche Strömungen in Gasschichten erst ab Schichtdicken > 1cm den Wärmeübergang merklich beeinflussen. Da bei den meisten prösen Werkstoffen Poren dieser Größe nicht auftreten, kann Wärmeübertragung durch Konvektion in der Regel vernachlässigt werden.

2.2.3. Wärmeübertragung durch Strahlung in porösen Körpern

Strenggenommen kann man bei der Wärmeübertragung durch Strahlung in den Poren nicht von einer Wärmeleitleitfähigkeit sprechen, da es sich hier nicht um eine Stoffeigenschaft handelt. Formal kann man einer Pore aber eine Äquivalentleitfähigkeit zuordnen, die die in der Pore durch Strahlung übertragene Wärme berücksichtigt.

Für eine Pore in einem homogenen Temperaturfeld berechnete LOEB /9/ eine Äquivalentleitfähigkeit von

$$\lambda_r = 4\ \varepsilon\ \gamma\ d\ \sigma\ T_m^3 \qquad (2.10)$$

mit d = größte Abmessung in Richtung des Temperaturgradienten

σ = Stefan-Boltzmann-Konstante

T_m = mittlere absolute Temperatur

ε = Emissionsverhältnis der Begrenzungsflächen

γ = Formfaktor für Porengeometrie

= 1 für laminare und zylindrische Poren

= 2/3 für kugelförmige Poren

= $\pi/4$ für zylindrische Poren, deren Achsen senkrecht zum Wärmestrom liegen

Unter dem Emissionsverhältnis versteht mann den Quotient aus Reflexions- und Absorptionsvermögen einer Oberfläche.

Bei der Ableitung von Gl. (2.10) wurde vereinfachend davon ausgegangen, daß die Wärmeübertragung im Inneren der Pore nur in Richtung des äußeren Temperaturgradienten erfolgt. MARINO /10/ erhielt ohne diese Einschränkung für Kugelporen die Beziehung

$$\lambda_r = 2\ \varepsilon\ d\ \sigma\ T_m^3 \qquad (2.11)$$

Dies entspricht für kugelförmige Poren 3/4 dem Wert, den die Gleichung (2.10) von LOEB liefert.

Der Einfluß der Poren auf die effektive Wärmeleitleitfähigkeit läßt sich berücksichtigen, indem man den Poren eine Leitfähigkeit zuordnet, die sich aus dem Strahlungsanteil und - sofern die Poren mit einem Gas gefüllt sind - aus dem Beitrag durch die Gasmoleküle zusammensetzt:

$$\lambda_{Poren} = \lambda_r + \lambda_m \qquad (2.12)$$

Der Strahlungsbeitrag (Gl. (2.10) oder (2.11)) ist stark temperaturabhängig und wächst linear mit der mittleren Porengöße. In Abb. 2.1 ist die Wärmeleitleitfähigkeit von luftgefüllten Poren als Funktion der Porengröße und der Temperatur dargestellt.

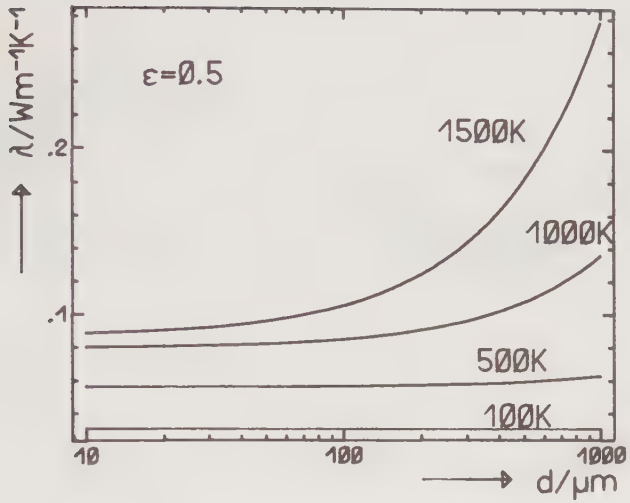


Abb.2.1: Wärmeleitleitfähigkeit von Luftporen als Funktion der Porengröße und der Temperatur nach Gl. (2.12),(2.11)

Die molekulare Leitfähigkeit wurde aus /8/ entnommen (siehe Tabelle 2.2).

T in K	λ_m in $Wm^{-1}K^{-1}$
0	0.0241
100	0.0314
200	0.0384
500	0.0550
1000	0.0791
1500	0.0872
2000	0.1023

Tabelle 2.2: Wärmeleitleitfähigkeit durch Moleküle in Luft nach KRISCHER /8/

2.3. Reihen- und Parallelschaltung als Grenzfälle für reale Mischkörper

Bei der Berechnung der Eigenschaften eines Mischkörpers geht es im Prinzip darum, eine Mischungsregel aufzustellen, die den Zusammengang zwischen den Eigenschaften der Einzelkomponenten und der effektiven Eigenschaft des Mischkörpers herstellt.

Die beiden einfachsten Mischungsregeln wichten dazu die Eigenschaften der Einzelphasen mit der Häufigkeit ihres Auftretens im Mischkörper, also mit ihrer Volumenkonzentration:

$$\lambda_p = c_1\lambda_1 + c_2\lambda_2 \qquad (2.13)$$

$$\lambda_s = 1/(c_1/\lambda_1 + c_2/\lambda_2) \qquad (2.14)$$

mit $c_{1,2}$ = Volumenanteil von Phase 1,2

$\lambda_{1,2}$ = Leitfähigkeit von Phase 1,2

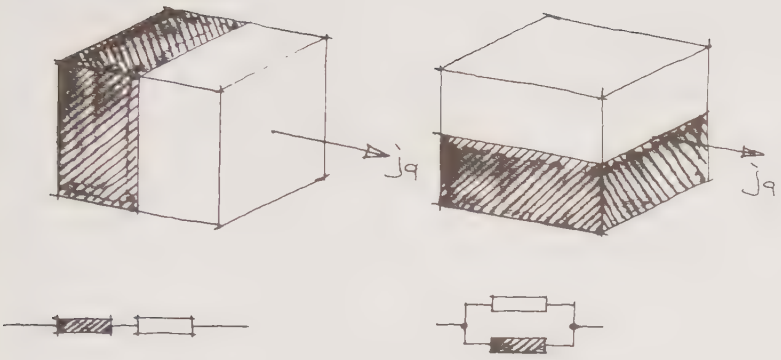
Diese Gleichungen stellen die vom elektrischen Fall her bekannten Regeln für die Parallel bzw. Serienschaltung von Widerständen dar.

In Abb. 2.2 ist dies am Beispiel eines zweiphasigen Körpers dargestellt, dessen Phasen in zueinander parallelen Platten senkrecht (Serienschaltung (2.14)) bzw. parallel (Parallelschaltung (2.13)) zur Richtung des Wärmestromes angeordnet sind.

Wie leicht einsehbar ist, stellen Reihen bzw. Parallelanordnung zwei Grenzfälle für den kleinsten bzw. größten Wärmefluß dar. Bei der Parallelschaltung kann der größte Teil der Wärme über die gut leitende Phase fließen, so daß sich für den Mischkörper der größte mögliche Leitfähigkeitswert ergibt.

Bei der Serienschaltung dagegen bietet die schlecht leitende Phase den maximalen Widerstand, folglich zeigt der Mischkörper die kleinste Leitfähigkeit.

Es ist also zu erwarten, daß die Leitfähigkeit aller anderen Phasenanordnungen immer zwischen diesen beiden Grenzfällen liegt.



a) Serienschaltung b)Parallelschaltung

Abb. 2.2: Serien- und Parallelschaltung bei einem zweiphasigen Körper mit elektr. Ersatzschaltbild.

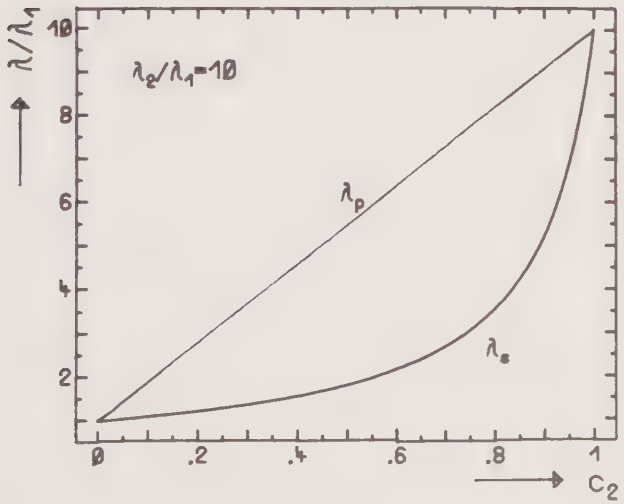


Abb. 2.3: Effektive Wärmeleitfähigkeit bei Parallel- und Reihenschaltung als Funktion der Volumenkonzentration

Abb. 2.3 gibt den Verlauf der effektiven Wärmeleitfähigkeit für Parallel und Reihenschaltung als Funktion der Volumenkonzentration einer der beiden Phasen wieder.

3. Rechenmodelle

Wie bereits eingangs erwähnt findet man in der Literatur eine große Zahl von Arbeiten, die sich den Eigenschaften von mehrphasigen Systemen befassen. Ein Überblick über die Arbeiten, die sich mit diesem Thema beschäftigen findet man z.B. in /1,12,42,44/.

Einige typische Modelle wurden stellvertretend ausgewählt und sollen hier kurz dargestellt werden.

Neben den rein empirisch aufgestellten Rechenregeln kann man die Modellvorstellungen grob in zwei Gruppen unterteilen:

Eine Gruppe von Modellen, die sich meist mit Leitfähigkeitsphänomenen befassen, macht Gebrauch vom elektrischen Widerstandsmodell. D.h. der Mischkörper wird bildhaft als Widerstandsnetzwerk aufgefaßt, in dem elektrische bzw. thermische Ströme fließen.

Die zweite Gruppe von Modellen beruht letztlich auf Lösungen der Laplace-Gleichung (2.6), in die unter bestimmten Randbedingungen die für die betreffende Materialeigenschaft geltenden Feldgleichungen eingesetzt werden.

3.1. Widerstandsmodelle

3.1.1. Einfache Kombinationen von Reihen und Parallelschaltung

Eine Möglichkeit, dem realen Gefüge eines Mischkörpers näher zu kommen, besteht in der kombinierten Anwendung von Reihen und Parallelanordnung. KRISCHER /8/ wählt für poröse Stoffe hintereinander angeordnete Elemente mit den Leitfähigkeiten λ_p bzw. λ_s gemäß Gl. (2.13) bzw. (2.14) (siehe Abb. 31).

Bezeichnet a den Anteil der widerstandsreichen Serienschaltung, so erhält man mit den Gl. (2.13) und (2.14) für die effektive Leitfähigkeit:

$$\lambda_e = 1/((1-a)/\lambda_p + a/\lambda_s) \qquad (3.1)$$

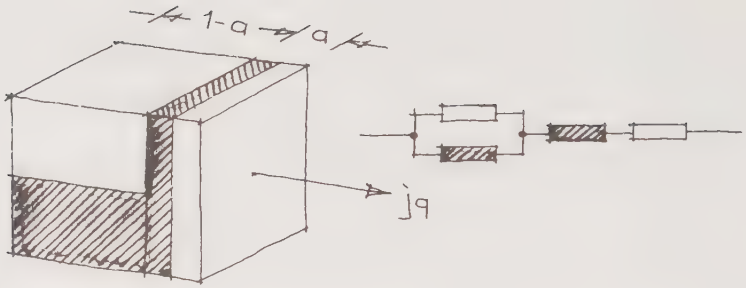


Abb. 3.1: Modell von KRISCHER /8/ mit elektrischem Ersatzschaltbild

Der Anteil a kann allerdings nur experimentell bestimmt werden und variiert mit der Zusammensetzung, wie sich am Beispiel für Gasbeton aus Tabelle 3.1 ergibt.

Rohdichte g/cm^3	Porosität c_2 in (2.13),(2.14)	widerstandsreicher Anteil a in (3.1)
0.45	0.815	0.280
0.54	0.790	0.223
0.64	0.755	0.160

Tabelle 3.1: Parameter a für Gasbeton mit unterschiedlicher Rohdichte nach KRISCHER /8/ (Feststoff: $\lambda_1 = 1.49 Wm^{-1}K^{-1}$)

Ein empirischer Ansatz dieser Art ist in der Regel nur innerhalb enger Grenzen auf einen bestimmten Werkstofftyp anwendbar. Die Übertragung dieses Modells auf andere Stoffe ist in jedem Fall mit einer empirischen Anpassung verbunden.

Einen ähnlichen Weg gehen WOODSIDE und MESSMER /13/, die Berechnungen für Sande bzw. poröse Sandsteine angestellt haben. Sie gehen von einem

Widerstandsmodell aus drei parallelgeschalteten Elementen aus (siehe Abb. 3.2) und erhalten für die effektive Wärmeleitfähigkeit

$$\lambda_e = \frac{c\lambda_D\lambda_M}{(1-d)\lambda_D + d\lambda_M} + b\lambda_D + c\lambda_M \qquad (3.2)$$

Dabei stellt das Element c in Abb. 3.2 den offenen Porenraum dar, b ist der Feststoffanteil, der durchgehende Brücken bildet. Das Element mit dem Anteil a besteht aus hintereinander angeordneten Feststoffpartikeln und Poren.

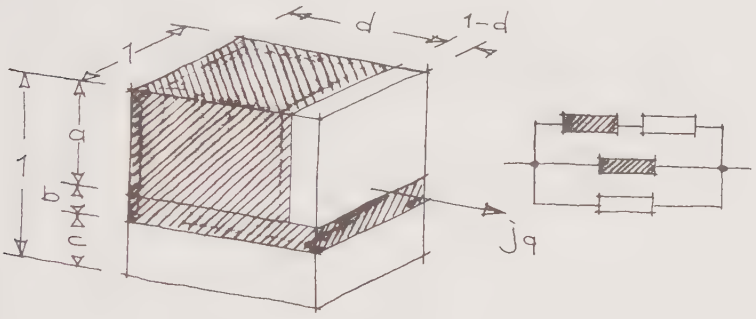


Abb. 3.2: Modell von WOODSIDE und MESSMER /13/ mit elektrischem Ersatzschaltbild

Aus Abb. 3.2 geht hervor, daß

$$a + b + c = 1 \qquad (3.3)$$

und

$$ad + b = c_D \text{ (Feststoffpartikel)} \qquad (3.4)$$

gilt. Da zur Bestimmung der vier Parameter noch zwei Gleichungen fehlen, ergeben sich ähnliche Schwierigkeiten wie beim Modell von KRISCHER, die nur experimentell umgangen werden können.

Der Wert von b läßt sich bei offenporigen Körpern oder losen Schüttungen bei bekannter Feststoffleitfähigkeit λ_D bestimmen, in dem die effektive Wärmeleitfähigkeit unter Vakuum gemessen wird (vorausgesetzt, daß Strahlung vernachlässigt werden kann). Denn für λ_M=0 ergibt sich aus (3.2)

$$b = \lambda_e(\lambda_M=0)/\lambda_D \tag{3.5}$$

Für den Faktor c geben die Autoren Erfahrungswerte an:

$c = c_M^{0.03}$ bei Sanden
$c = 4/3\ c_M^2$ bei prösen Sandsteinen (c_M= Porosität)

3.1.2. Die logarithmische Mischungsregel und ihre Erweiterung

LICHTENECKER /14/ hat auf empirischem Weg die Mischungsregel

$$\lambda_e = \lambda_1^{c1}\ \lambda_2^{c2} \tag{3.6}$$

gefunden. Formt man diese Gleichung um zu

$$\log \lambda_e = c_1 \log \lambda_1 + c_2 \log \lambda_2, \tag{3.7}$$

so erhält man die logarithmische Mischungsregel. Aus Gl. (3.6) sieht man, daß diese Formel das gewichtete geometrische Mittel der Leitfähigkeit von zwei Phasen darstellt.

Die Parallelschaltung steht für das gewichtete arithmetische, die Reihenschaltung für das gewichtete harmonische Mittel.

Für poröse Schüttungen schlugen CHAURASIA u.a. /16,17/ eine empirische Gleichung vor, die in gewisser Weise eine modifizierte Form von Gl. (3.6) darstellt:

$$\lambda_e = (d\lambda_M + b\lambda_D)^n \left(\frac{\lambda_D\lambda_M}{c\lambda_D + a\lambda_M}\right)^{n-1} \tag{3.8}$$

mit Index M für Poren
Index D für Feststoff

Die Autoren gingen von Feststoffpartikeln mit der Sphärizität ϕ aus, die von einer kontinuierlichen fluiden Phase umgeben sind.

Unter der Sphärizität ϕ wird das Verhältnis der volumengleichen Kugel

zu dem einer oberflächengleichen Kugel verstanden. Für kugelförmige Teilchen ist $\psi=1$.

Die beiden geklammerten Ausdrücke in Gl. (3.8) stehen für die Reihen- bzw. Parallelanordnung beider Phasen, deren geometrisches Mittel mit dem Wichtungsfaktor n gebildet wird.

Die restlichen Parameter ergeben sich aus

$$a+b+c+d= 1 \tag{3.9}$$

$$c+d= c_M = \text{Porosität} \tag{3.10}$$

$$b+d= n \tag{3.11}$$

$$d= c_M^{1.3} \tag{3.12}$$

$$b= 1/\psi \; \{(1-c_M)/(1+c_M)\}^3 , \tag{3.13}$$

wobei b und d wieder empirisch bestimmt wurden.

Der Wichtungsfaktor n hängt sowohl von der Partikelform als auch von der Porosität ab.

Die Berücksichtigung der Partikelform bedeutet einen weiteren Schritt in Richtung eines wirklichkeitsnäheren Modells.

3.1.3. Modelle mit vereinfachter regelmäßiger Geometrie

RUSSEL /12,15/ und TOPPER /18/ leiteten Gleichungen für Körper mit geschlossenen Poren ab. Die Poren ersetzten sie durch gleichmäßig angeordnete kubische Hohlräume in einer kontinuierlichen Feststoffmatrix. TOPPER gab dafür die Leitfähigkeit

$$\frac{1}{\lambda_e} = \frac{1-c_D^{1/3}}{\lambda_M} + \frac{c_D^{1/3}}{\lambda_D c_D^{2/3} + \lambda_M (1-c_D^{2/3})} \tag{3.14}$$

an. Diese Gleichung erweiterte er schließlich auf Kugelporen:

$$\frac{1}{\lambda_e} = \frac{1-2a}{\lambda_M} + \frac{2 \arctan \frac{a}{b}}{\pi(\lambda_M-\lambda_D)b} \tag{3.15}$$

mit den Abkürzungen

$$a = \left(\frac{3c_D}{4\pi}\right)^{1/3} \qquad \text{Index M= Feststoff}$$

$$b = \left[\frac{\lambda_M}{(\lambda_M-\lambda_D)} - a\right]^{1/2} \qquad \text{Index D= Poren}$$

Von einer ähnlichen Vorstellung gingen JEFFERSON, WITZELL und SIBITT /19/ zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit von Fest-Flüssig-Suspensionen aus.

3.1.4. Ansätze zur Berücksichtigung des statistischen Aufbaus von Mischkörpern

Mit Hilfe eines Widerstandsmodells versuchte TSAO /20/ der statistischen räumlichen Anordnung der Phasen in einem Zweikomponentenkörper Rechnung zu tragen. Er ging von folgendem Gedankenexperiment aus:

Durch einen Würfel mit der Kantenlänge 1, der aus dem zweiphasigen Material besteht (siehe Abb. 3.3a), fließt ein Strom in x-Richtung, wobei alle Ebenen senkrecht zur Flußrichtung Isotherme sind.

Der Kubus wird in dünne Scheiben senkrecht zur Flußrichtung unterteilt. Sind die Scheiben hinreichend dünn, so ist bei statistischer Phasenverteilung der Anteil der Phasen über der Schichtdicke konstant.

Aufgrund der Vertauschbarkeit von parallel geschalteten Widerständen lassen sich nun die Komponenten innerhalb der Schichten umsortieren, ohne daß sich der Gesamtwiderstand der einzelnen Schichten ändert (zweites Bild in Abb. 3.3a).

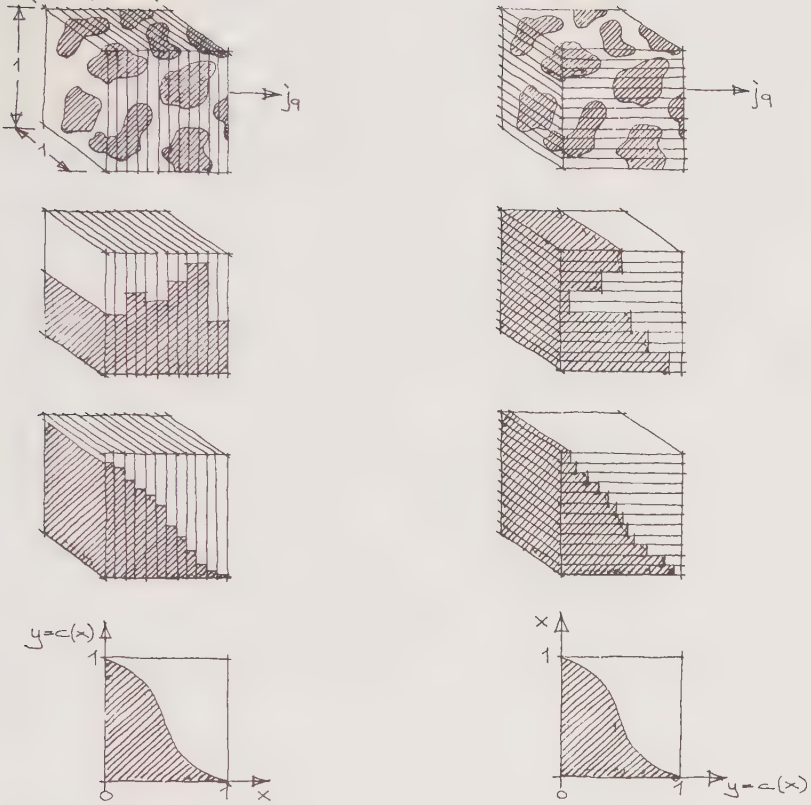
Sortiert man die in Reihe geschalteten Scheiben nach der Höhe des Volumenanteils c in Flußrichtung, so bleibt der Widerstand des Würfels gleich.

Bei infinitesimal dünnen Schichten ergibt sich schließlich in der xy-Ebene der in Abb. 3.3a (unten) gezeigte Kurvenverlauf für den Phasenanteil über der Ortskoordinate x.

Durch Reihenschaltung der Elemente mit der Dicke dx ergibt dies die effektive Leitfähigkeit

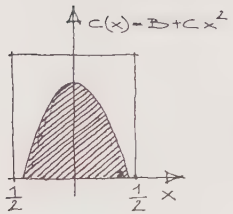
$$\lambda_e = 1/\left(\int_0^1 dx/(\lambda_M+(\lambda_D-\lambda_M)\, c(x)) \right) \qquad (3.16)$$

Das Integral in dieser Gleichung läßt sich bestimmen, wenn der Zusammenhang zwischen der Ortskoordinate x und dem Phasenanteil c bekannt ist.



a)

c)



b)

Abb. 3.3: Schematische Darstellung der Modelle mit statistischer Phasenverteilung von
a) TSAO /20/, b),CHENG & VACHON /21/, c) CRANE & VACHON /22/

TSAO kommt zu dem Schluß, daß bei regellos verteilten Phasen dieser Zusammenhang durch eine Normalverteilung beschrieben werden kann. Man erhält dann für λ_e /22/

$$\lambda_e = \int_1^0 f(c)/(\lambda_M + c\,(\lambda_D - \lambda_M))\,dc \tag{3.17}$$

mit der normierten Gaußverteilung

$$f(c) = \frac{e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{c-c_0}{\sigma}\right)^2}}{\sigma\sqrt{\frac{\pi}{2}}\left[\operatorname{erf}\left(\frac{1-c_0}{\sigma\sqrt{2}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{0-c_0}{\sigma\sqrt{2}}\right)\right]} \tag{3.18}$$

wobei der Wert c_0 identisch ist mit der mittleren Volumenkonzentration c_D /20/.

Die Standardabweichung σ der Konzentration über dem Ort muß experimentell bestimmt werden, was einen erheblichen meßtechnischen Aufwand bedeutet.

CHENG und VACHON /21/ setzten deshalb für die Konzentrationsfunktion eine Parabel ein (Abb. 3.3b):

$$c(x) = B + Cx^2 \tag{3.19}$$

Für die effektive Leitfähigkeit eines Körpers, der aus einer kontinuierlichen Matrix (M) und einer dispergierten Phase (D) besteht, erhalten sie für den Fall $\lambda_M > \lambda_D$

$$\frac{1}{\lambda_e} = \frac{2}{\sqrt{C(\lambda_D-\lambda_M)}\left[\lambda_M + B(\lambda_D-\lambda_M)\right]} \arctan\left\{\frac{B}{2}\sqrt{\frac{C(\lambda_D-\lambda_M)}{\lambda_M + B(\lambda_D-\lambda_M)}}\right\} + \frac{1-B}{\lambda_M} \tag{3.20}$$

und für den Fall $\lambda_D > \lambda_M$

$$\frac{1}{\lambda_e} = \frac{1}{\sqrt{C(\lambda_D-\lambda_M)}\,\lambda_M + B(\lambda_D-\lambda_M)} \ln\left\{\frac{\sqrt{\lambda_M + B(\lambda_D-\lambda_M)} + \frac{B}{2}\sqrt{C(\lambda_M-\lambda_D)}}{\sqrt{\lambda_M + B(\lambda_D-\lambda_M)} - \frac{B}{2}\sqrt{C(\lambda_M-\lambda_D)}}\right\} + \frac{1-B}{\lambda_M} \tag{3.21}$$

mit $B = (3/2\ c_D)^{1/2}$ und $C = -4/B = -4(2/(3c_D))^{1/2}$ für $0 < c_D \leq 2/3$

Zum Modell von TSAO ist anzumerken, daß die senkrechte Lage der Schnittebenen zum Wärmestrom (Abb. 3.3a) eine willkürliche Wahl darstellt. Genauso hätte man die Schnitte durch den Kubus auch parallel zur Stromrichtung führen können, was statt zu einer Reihenanordnung zu einer Parallelschaltung von Scheiben geführt hätte (siehe Abb. 3.3c).

Diesen Gedanken haben CRANE und VACHON in einer späteren Arbeit /22/ wieder aufgenommen.

Sie kommen zu dem Schluß, daß die von TSAO gewählte Anordnung von senkrecht zum Wärmestrom stehenden Scheiben den oberen, die Parallelschaltung von Schichten (Abb. 3.3c) den unteren Grenzwert für einen räumlich statistisch zusammengesetzten Körper ergibt.

Im ersten Fall wird ein beliebig guter Wärmeausgleich senkrecht zum äußeren Temperaturgradienten vorausgesetzt. Im zweiten Fall ist quer zum äußeren Gradienten kein Wärmeausgleich möglich. Für diesen Fall erhält mann /22/

$$\lambda_e = \int_1^0 (\lambda_M \lambda_D f(c))/(\lambda_D + c(\lambda_M - \lambda_D))\ dc \qquad (3.22)$$

mit der in (3.18) angegebenen Funktion f(c).

Das tatsächliche Verhalten von Mischungen nimmt eine Mittelstellung zwischen diesen beiden Grenzfällen ein. CRANE und VACHON /22/ werteten zahlreiche experimentellen Daten von porösen Schüttungen unterschiedlicher Materialien aus. Daraus leiteten sie schließlich eine Gleichung ab, die beide Grenzwerte mit Hilfe von empirisch ermittelten Faktoren verknüpft.

Diese Vorgehensweise ähnelt sehr den in den vorher beschriebenen Rechenmodellen angewandten Verfahren, durch verschiedene Kombination von Reihen- und Parallelschaltung von Widerständen, einen effektiven Leitwert zu berechnen.

Der Unterschied besteht lediglich darin, daß die zur Rechnung verwendeten Grenzwerte in diesem Fall nicht so stark divergieren, wie dies bei Reihen- und Parallelschaltung der Fall ist.

Allen hier beschriebenen Rechenmodellen liegt der Gedanke eines mehr oder weniger komplizierten Widerstandsnetzwerks zu Grunde. Die tatsächlichen strukturellen Verhältnisse eines mehrphasigen Gefüges lassen sich damit nur sehr schematisch wiedergeben.

Eine Ausnahme bilden die Verbundwerkstoffe, die durch gezielt herbeigeführte regelmäßige Strukturen (z.B. glasfaserverstärkte Kunststoffe) /23/ ein gewisses Ordnungsprinzip in ihrem Aufbau zeigen.

Im allgemeinen werden bei der Berechnung der effektiven Leitfähigkeit mit Hilfe von Widerstandsmodellen fast immer empirische Faktoren benötigt. Dies macht die Übertragbarkeit auf andere Stoffsysteme und ihre Anwendbarkeit insbesondere dann, wenn die beteiligten Komponenten stark unterschiedliche Leitfähigkeiten aufweisen, sehr problematisch.

3.2. Lösungen der Feldgleichungen

Bei der zweiten Hauptgruppe von Rechenverfahren wird versucht, die effektiven Eigenschaften von mehrphasigen Körpern durch Lösung der Feldgleichungen zu ermitteln.

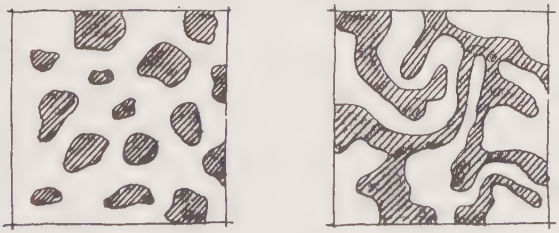
Dabei wird die Wechselwirkung zwischen einem primären äußeren Feld (grad T, $\vec{E}$, $\vec{H}$) und dem in dieses Feld eingebrachten Werkstoff betrachtet.

In der Literatur werden solche Herleitungen für die thermische /25/ und die elektrische /26/ Leitfähigkeit, für die Dielektrizitätskonstante /27,28/ und die magnetische Permeabilität /24/ angegeben.

Unter Anwendung der im Abschnitt 2.1. beschriebenen Analogien lassen sich diese Beziehungen auf andere "Feldeigenschaften" übertragen /2/.

3.2.1. Unterscheidung zwischen Einlagerungs- und Durchdringungsgefüge

Grundsätzlich lassen sich zweiphasige Werkstoffe nach zwei Gefügetypen unterscheiden (siehe Abb. 3.4).



Einlagerungs- Durchdringungsgefüge

Abb. 3.4: Unterscheidung zweiphasiger Werkstoffe nach Gefügetypen

Von Einlagerungsstruktur spricht man dann, wenn eine kontinuierliche und eine diskontinuierliche Phase vorliegt. D.h. in eine zusammenhängende Matrix sind isolierte Teilchen einer zweiten Phase dispergiert.

Beispiele hierfür sind keramische Werkstoffe, die aus einer glasartigen Matrix mit eingelagerten Kristalliten bestehen, poröse Körper mit

geschlossenen Poren, faserverstärkte Kuststoffe oder auch lose Gemische wie Schüttungen (Feststoff in Luft) und Suspensionen (Feststoff in Flüssigkeit).

Sind zwei kontinuierliche zusammenhängende Phasen vorhanden, so handelt es sich um eine Durchdringungsstruktur.

Zum Durchdringungstyp gehören beispielsweise poröse Körper mit offener Porenstruktur oder Sinterkörper, die aus zwei kristallinen Phasen mit etwa gleich großen Volumenanteilen aufgebaut sind. Auch bei Entmischung von Gläsern können sich Durchdringungsgefüge ausbilden.

Bereits in Abschitt 3.1 wurde, soweit dies bei den angegebenen Gleichungen eindeutig war, zwischen diesen beiden Gefügetypen unterschieden. Wobei allerdings die Autoren der zitierten Arbeiten nicht in jedem Fall auf diese Abgrenzung hinweisen.

3.2.2. Die Gleichungen von MAXWELL für Einlagerungsgefüge mit geringer Dispergentenkonzentration

Für kugelförmige Teilchen in einer kontinuierlichen Matrix hat MAXWELL /29/ die Gleichung

$$\lambda_e = \lambda_M \frac{\lambda_D + 2\lambda_M + 2c_D(\lambda_D-\lambda_M)}{\lambda_D + 2\lambda_M - c_D(\lambda_D-\lambda_M)} \qquad (3.23)$$

abgeleitet. Die Kugeln sind regellos in der Matrix verteilt und ihre Konzentration ist so gering, daß sie nicht miteinander wechselwirken.

Diese Gleichungen wurden später auch von anderen Autoren auf teilweise unterschiedlichen Wegen und für unterschiedliche Materialeigenschaften abgeleitet /24,31,32/.

FRICKE /36/ erweiterte diese Formel, indem er statt Kugeln statistisch verteilte Rotationsellipsoide annahm, deren Form durch das mittlere Achsenverhältnis (Rotations-/Nebenachse) beschrieben wird.

$$\lambda_e = \lambda_M \frac{\lambda_D + S\lambda_M + Sc_D(\lambda_D-\lambda_M)}{\lambda_D + S\lambda_M - c_D(\lambda_D-\lambda_M)} \qquad (3.23)$$

Der Faktor S berücksichtigt die Partikelform und das Leitfähigkeits-

verhältnis λ_D/λ_M. Für Kugeln wird S=2, und Gl (3.24) ist identisch mit der MAXWELL-Gleichung (3.23).

HAMILTON und CROSSER /35/ geben für den Faktor S einen empirisch ermittelten Zusammenhang mit der Sphärizität ϕ von beliebig geformten Teilchen an

$$S = 3/\phi - 1 \tag{3.25}$$

3.2.3. Regelmäßig angeordnete Einlagerungen ohne Konzentrationsbeschränkung

Bei hohen Teilchenkonzentrationen c_D werden die mittleren Partikelabstände so klein, daß die Wechselwirkung der durch die Partikel verursachten Störfelder (Störung der Homogenität des äußeren Feldes in der Matrix) berücksichtigt werden muß.

RAYLEIGH /30/ betrachtete dazu eine regelmäßige kubische Anordnung von gleich großen Kugeln, deren Störfelder mit denen ihrer nächsten Nachbarn überlagert werden. MEREDITH und TOBIAS /54/ entwickelten dieses Modell rechnerisch weiter und erhielten die Gleichung

$$\frac{\lambda_M}{\lambda_e} = 1 - \frac{3c_D}{\frac{2\lambda_M+\lambda_D}{\lambda_M-\lambda_D}+c_D - \frac{1.315c_D^{10/3}}{\frac{4/3\lambda_M+\lambda_D}{\lambda_M-\lambda_D}+0.0409c_D^{7/3}} - \frac{0.016(\lambda_M-\lambda_D)}{6/5\lambda_M+\lambda_D}\, c_D^{14/3}} \tag{3.26}$$

Auch diese Gleichung ergibt wieder die Formel von MAXWELL, wenn man für kleines c_D die höheren Terme bezüglich c_D vernachlässigt.

3.2.4. Regellos verteilte Einlagerungen ohne Konzentrationsbeschränkung

BRUGGEMAN /27/ überwand die Beschränkung der MAXWELL-Gleichung auf geringe Teilchenkonzentration, ohne dabei stark vereinfachende Annahmen über das Gefüge zu Hilfe zu nehmen.

Sein Modell, das er ursprünglich zur Berechnung der Dielektrizitätskonstanten heterogener Stoffe entwickelte, wurde später von NIESEL /28/ wieder aufgegriffen und ergänzt.

Dem Modell liegt folgende Hypothese zugrunde:

Streut man in ein homogenes Medium mit der Leitfähigkeit λ_M einander ähnliche Teilchen ein, und haben die Teilchen alle gleichartige Orientierung (z.B. achsenparallele Ellipsoide), so weist der Mischkörper die Leitfähigkeit λ' auf.

Die gleiche Leitfähigkeit λ' erhält man andererseits, wenn man dieselben Teilchen in ein "quasihomogenes" Medium mit der makroskopisch meßbaren Leitfähigkeit λ_M einstreut.

Diese Grundsätze, die später auch Grundlage für andere Rechenverfahren waren, werden ind der angelsächsischen Literatur häufig als "effective medium theory" bezeichnet /34,38,43/.

Die eingelagerten Teichen werden durch Rotationsellipsoide mit einem gleichen mittleren Achsenverhältnis, die von einem quasihomogenen Medium umschlossen sind, ersetzt. Die Ellipsoide sind in Bezug auf das äußere Feld gleich orientiert.

Für geringe Teilchenzahl (keine Wechselwirkung untereinander) erhält man zunächst

$$\lambda_e' = \lambda_M \frac{1-c_D+c_D\lambda_D S_D}{1-c_D+c_D\lambda_M S_D} \qquad (3.27)$$

mit

$$S_D = \frac{1-\cos^2\alpha_D}{\lambda_M+(\lambda_D-\lambda_M)F_D} + \frac{\cos^2\alpha_D}{M+(\lambda_D-\lambda_M)(1-2F_D)} \qquad (3.28)$$

F_D = Formfaktor (siehe Abb. 3.5)
$\cos^2\alpha_D$ = mittlerer Orientierungsfaktor
α_D = Winkel, den die Rotationsachse der Ellipsoide mit dem äußeren Feld einschließt (siehe Abb. 3.6)

Der Formfaktor F_D ist eine Funktion des Achsenverhältnisses (siehe Abb. 3.5) der Ellipsoide. Im Zusammenhang mit den dielektrischen und magnetischen Eigenschaften wird F_D auch als Depolarisierungs- bzw. Entmagnetisierungsfaktor bezeichnet /39,S.58ff/.

Durch Variation des Achsenverhältnisses lassen sich reale Teilchenformen in weiten Breichen (von der Lamelle über die Kugel bis zum nadelförmigen Teilchen) annähern.

Für kugelförmige Teilchen (F_D=1/3, $\cos^2\alpha_D$=1/3) ist Gl.(3.27) identisch mit der MAXWELL-Gleichung (3.23).

Die Beschränkung von Gl.(3.27) auf geringe Konzentration läßt sich anschaulich so interpretieren, daß nur die Überlagerung des homogenen Primärfeldes mit dem induzierten Störfeld im Inneren der Teilchen (siehe Abb. 3.6) berücksichtigt wird, nicht aber die Überlagerung des Primärfeldes mit den Störfeldern außerhalb um die eingelagerten Teilchen. Diese Wechselwirkung der Störfelder kommt bei höheren - je nach Teilchengröße unterschiedlichen - Konzentrationen zum Tragen /2/.

Zur Berücksichtigung dieser Wechselwirkung wird in die kontinuierliche Phase M eine kleine Portion der diskontinuierlichen Phase D eingestreut. Mit Hilfe einer "schematischen Differentiation" der Gl.(3.27) läßt sich die Änderung der Leitfähigkeit nach dieser Einstreuung berechnen. Betrachtet man die neue Mischung jeweils als homogen, so kann man dies solange wiederholen, bis die gesamte Menge der Phase D eingelagert ist. Näherungsweise erhält man die Beziehung

$$\int_0^{c_D} \frac{dc}{1-c} = \int_{\lambda_M}^{\lambda_e} \frac{d\lambda}{(\lambda_D-\lambda_M)S_D(\lambda)} \qquad (3.29)$$

mit

$$S_D(\lambda) = \frac{1-\cos^2\alpha_D}{\lambda+(\lambda_D-\lambda)F_D} + \frac{\cos^2\alpha_D}{\lambda+(\lambda_D-\lambda)(1-2F_D)} \qquad (3.30)$$

(Zur Ableitung siehe /2/)

NIESEL und BRUGGEMAN haben diese Gleichung für einige Sonderfälle gelöst:

Kugel: $F_D = 1/3$, $\cos^2\alpha_D = 1/3$

$$1-c_D = \frac{\lambda_D-\lambda_e}{\lambda_D-\lambda_M}\left(\frac{\lambda_M}{\lambda_e}\right)^{1/3} \qquad \text{(BRUGGEMAN, NIESEL)} \qquad (3.31)$$

Lamellen mit statistischer Orientierung: $F_D = 0$, $\cos^2\alpha_D = 1/3$

$$1-c_D = \frac{\lambda_D-\lambda_e}{\lambda_D-\lambda_M}\,\frac{\lambda_M+2\lambda_D}{\lambda_e+2\lambda_D} \qquad \text{(BRUGGEMANN, NIESEL)} \qquad (3.32)$$

Nadeln mit statistischer Orientierung: $F_D = 1/2$, $\cos^2\alpha_D = 1/3$

$$1-c_D = \frac{\lambda_D-\lambda_e}{\lambda_D-\lambda_M}\left(\frac{5\lambda_M+\lambda_D}{5\lambda_e+\lambda_D}\right)^{-2/5} \qquad \text{(NIESEL)} \qquad (3.33)$$

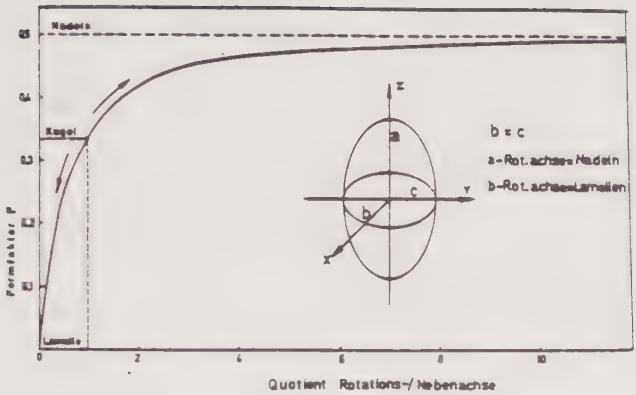


Abb. 3.5: Formfaktor als Funktion des Achsenverhältnisses nach SCHULZ /3/

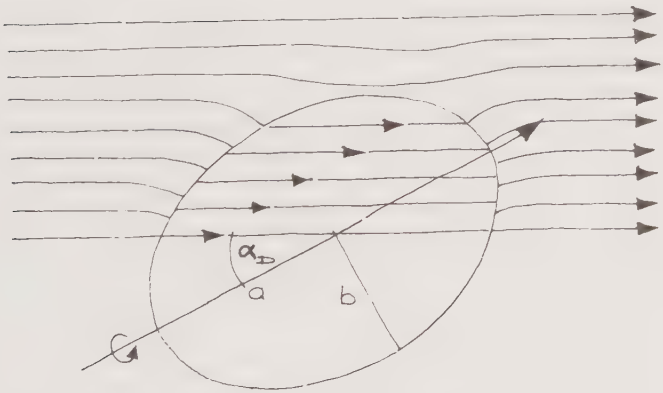


Abb. 3.6: Rotationsellipsoid im äußeren Feld

ONDRACEK und SCHULZ /2,3/, deren Formalismus hier übernommen wurde, lieferten eine allgemeine Lösung für Gl. (3.29):

$$1-c_D = \left(\frac{\lambda_M}{\lambda_e}\right)^a \frac{\lambda_D-\lambda_e}{\lambda_D-\lambda_M} \left(\frac{\lambda_e+b\lambda_D}{\lambda_M+b\lambda_D}\right)^d \tag{3.34}$$

$$\text{mit } a = \frac{F_D(1-2F_D)}{1-(1-F_D)\cos^2\alpha_D-2F_D(1-\cos^2\alpha_D)} \tag{3.35}$$

$$b = \frac{1-(1-F_D)\cos^2\alpha_D-2F_D(1-\cos^2\alpha_D)}{2F_D(1-\cos^2\alpha_D)+(1-F_D)\cos^2\alpha_D} \tag{3.36}$$

$$d = a + \frac{(1-F_D)2F_D}{2F_D(1-\cos^2\alpha_D)+(1-F_D)\cos^2\alpha_D} \tag{3.37}$$

(zur Ableitung siehe /41/)

Diese allgemeine Gleichung liefert auch die Grenzwerte für Reihen- und Parallelschaltung:

Reihenschaltung bei Lamellen mit $F_D=0$, $\alpha_D=0$, $\cos^2\alpha_D=1$

Parallelschaltung bei Lamellen mit $F_D=0$, $\alpha_D=90°$, $\cos^2\alpha_D=0$
und Fasern mit $F_D=1/2$, $\alpha_D=0$, $\cos^2\alpha_D=1$

In Abb. 3.7 ist der Verlauf der effektiven Leitfähigkeit für kugelförmige Einlagerungen über der Teilchenkonzentration c_D aufgetragen.

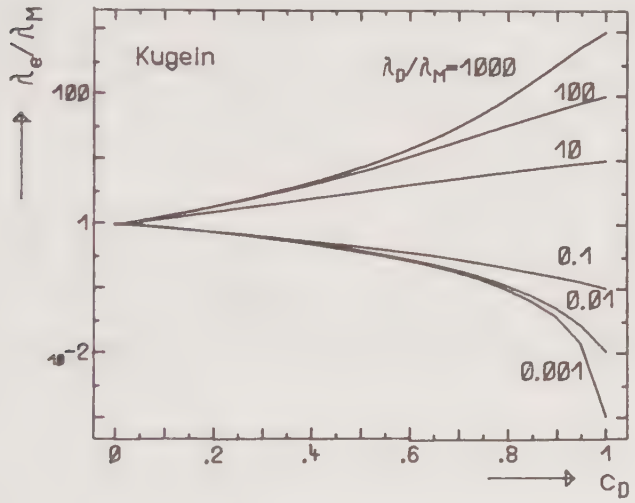
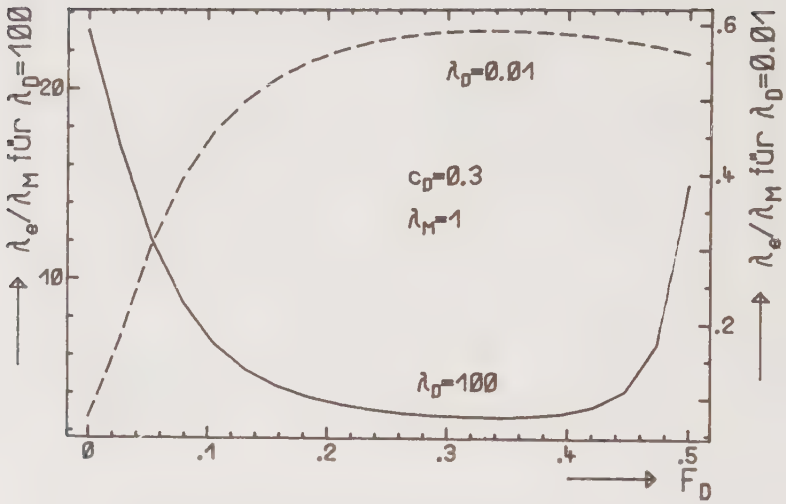


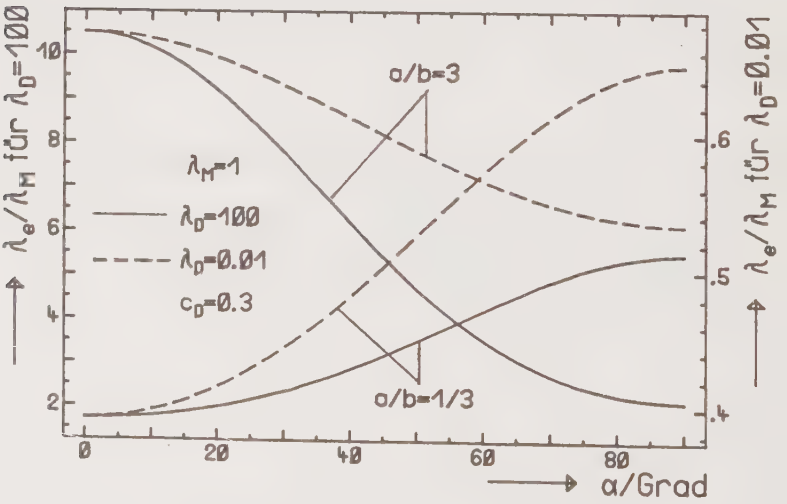
Abb. 3.7: Wärmeleitfähigkeit für Einlagerungsgefüge mit kugelförmigen Teilchen als Funktion der Volumenkonzentration (Gl.(3.31))

Abb. 3.8a zeigt den Einfluß des Formfaktors F_D auf die effektive Leitfähigkeit bei konstanter Dispergentenkonzentration c_D und regelloser Orientierung der Teilchen.

Über den mittleren Orientierungswinkel α_D läßt sich eine mögliche Gefügetextur berücksichtigen. In Abb. 3.8b ist der Einfluß der Teilchenorientierung dargestellt.



a) Formfaktor bei statistischer Orientierung



b) Orientierungswinkel bei konstantem Achsenverhältnis

Abb. 3.8 : Einfluß des Formfaktors bei stat. Orientierung und des Orientierungswinkels bei konst. Achsenverhältnis ((3.34))

3.2.5. Erweiterung auf Durchdringungsgefüge

Die Vorstellung vom "quasihomogenen" Medium läßt sich auch auf Durchdringungsstrukturen anwenden. Die Vorgehensweise bei der Herleitung einer entsprechenden Gleichung ist ähnlich wie im Fall der Einlagerungsstruktur, nur daß jetzt von einer homogenen Substanz ausgegeangen wird, die die gleiche Leitfähigkeit λ_e besitzt, wie der endgültige Mischkörper mit der Zusammensetzung $c_1+c_2=1$.

In ein solches homogenes Medium werden abwechselnd kleine Mengen der Phasen 1 (λ_1) bzw. 2 (λ_2) eingestreut, bis schließlich die gesamte homogene Substanz verdrängt ist, und der Körper die endgültige Zusammensetzung aufweist.

Die Änderung der Leitfähigkeit nach der ersten Zugabe von Phase 1 läßt sich wieder nach Gl. (3.27) berechnen. Von Phase 2 wird dann gerade soviel zugegeben, daß sich wieder die ursprüngliche Leitfähigkeit λ_e einstellt.

Dies wiederholt sich solange, bis von der ursprünglich homogenen Substanz nichts mehr übrig bleibt.

Es ergibt sich nach dieser Methode die von ONDRACEK und SCHULZ /2,3/ in allgemeiner Form angegebene Gleichung für Durchdringungsgefüge

$$c_1(\lambda_1-\lambda_e)R_1 + c_2(\lambda_2-\lambda_e)R_2 = 0 \tag{3.38}$$

$$\text{mit } R_i = \frac{1-\cos^2\alpha_i}{\lambda_e+(\lambda_i-\lambda_e)F_i} + \frac{\cos^2\alpha_i}{\lambda_e+(\lambda_i-\lambda_e)(1-F_i)} \tag{3.39}$$

i = Index für Phase 1,2

α_i = mittl. Orientierungswinkel für Phase i

F_i = mittl. Formfaktor für Phase i

Die sich aus dieser Gleichung ergebenden Sonderfälle für Kugeln ($F_1=F_2=1/3$, $\cos^2\alpha_1=\cos^2\alpha_2=1/3$) und statistisch orientierte Lamellen ($F_1=F_2=0$, $\cos^2\alpha_1=\cos^2\alpha_2=1/3$) hat bereits BRUGGEMAN /27/ abgeleitet.

Für polykristalline zweiphasige Gefüge mit Durchdringungsstruktur, deren Körner sich annähernd durch Kugeln beschreiben lassen, kam LANDAUER /26/ zum gleichen Ergebnis.

SCHULZ /3/ zeigte, daß bei der Durchdringung zweier Phasen für beide Komponenten nur der Formfaktor $F_1=F_2=1/2$ (unendlich lange Fasern) physikalisch sinnvoll sein kann.

Dieses Ergebnis entspricht der bildlichen Vorstellung, daß eine Durchdringungsstruktur durch "Fäden" oder "Kanäle" gekennzeichnet ist, die durch den ganzen Körper reichen.

Gl. (3.39) vereinfacht sich damit zu ($F_i=1/2$)

$$R_i = \frac{2(1-\cos^2\alpha_i)}{\lambda_i+\lambda_e} + \frac{\cos^2\alpha_i}{\lambda_e} \qquad (3.40)$$

Mit den Gleichungen (3.34) - (3.40) läßt sich die effektive Leitfähigkeit sowohl von Einlagerungs- als auch von Durchdringungsgefügen auf der Grundlage eines einheitlichen Modells berechnen. Eingelagerte Partikel der diskontinuierlichen Phase werden durch Rotationsellipsoide angenähert. Mit dem Orientierungsfaktor kann eine mögliche bevorzugte Ausrichtung der Einzelkomponenten (Textur) berücksichtigt werden.

In Abb. 3.9 ist die Wärmeleitfähigkeit als Funktion der Phasenkonzentration bei unterschiedlichen Teilchenformen und Orientierungen dargestellt.

Wie die zur Berechnung benötigten Gefügeparameter Konzentration, Formfaktor und Orientierungswinkel - falls nicht anderweitig bekannt - mit Hilfe der quantitativen Bildanalyse von Schliffaufnahmen ermittelt werden können ist in /40,41/ beschrieben.

Die numerische Lösung der allgemeinen Gleichungen (3.34) - (3.40) nach der effektiven Leitfähigkeit λ_e ist im Anhang A erläutert.

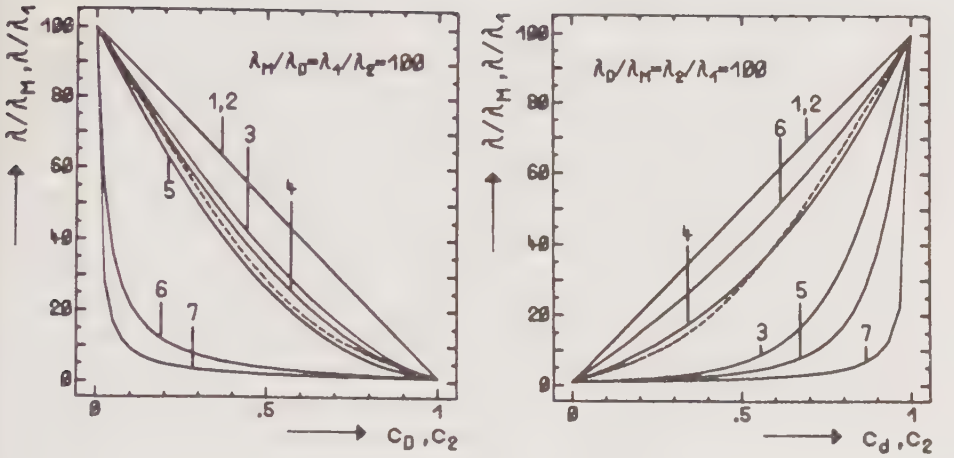


Abb. 3.9: Wärmeleitfähigkeit als Funktion der Konzentration bei unterschiedlichen Partikelformen und Orientierungen

--- Durchdringungsgefüge, statistische Orientierung

1 Lamellen: $F_D=0$, $\alpha_D=90°$ = Parallelschaltung

2 Fasern: $F_D=1/2$, $\alpha_D=0$ = Parallelschaltung

3 Kugeln: $F_D=1/3$, $\cos^2\alpha_D=1/3$

4 Fasern: $F_D=1/2$, $\cos^2\alpha_D=1/3$, (stat. Orientierung)

5 Fasern: $F_D=1/2$, $\alpha_D=90°$

6 Lamellen: $F_D=0$, $\cos^2\alpha_D=1/3$ (stat. Orientierung)

7 Lamellen: $F_D=0$, $\alpha_D=0$ = Reihenanordnung

4. Vergleich verschiedener Rechenmodelle mit experimentellen Daten

Zur Überprüfung der verschiedenen Rechenverfahren anhand experimenteller Werte bieten sich zunächst einfache Modellkörper an. D.h. Mischkörper aus zwei Komponenten mit definierter Leitfähigkeit, deren Zusammensetzung und struktureller Aufbau bekannt ist.

In der Literatur sind zahlreiche Meßergebnisse veröffentlicht, die an verschiedenen Modellsystemen gewonnen wurden /26,44,50-53/.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden solche Daten herangezogen, um einen Vergleich mit den im Abschnitt 3. vorgestellten Gleichungen anzustellen. Bei der Auswertung dieser Daten wurden unterschiedliche Leitfähigkeitsverhältnisse der Einzelkomponenten und verschiedene Gefügetypen berücksichtigt. Es wurde auch untersucht, inwieweit die Gleichungen die Leitfähigkeit bei unterschiedlichen Phasenkonzentrationen richtig wiedergeben und ob eine Anwendung dieser Beziehungen auch auf Gefüge mit mehr als zwei beteiligten Komponenten möglich ist.

4.1 Thermische und elektrische Leitfähigkeit von Modellsystemen mit Einlagerungsstruktur

SUNDSTROM und LEE /50/ untersuchten den Einfluß verschiedener Füllstoffe auf die Wärmeleitfähigkeit von Polyäthylen (PE). Als Füllmaterial verwendeten sie Glaskugeln, CaO-, Al_2O_3- und MgO-Pulver.

Die Wärmeleitfähigkeit der Einzelkomponenten ist in Tabelle 4.1 zusammengestellt.

Die Meßergebnisse der Autoren sind in Abb. 4.1 und 4.2 zusammen mit nach verschiedenen Gleichungen berechneten Kurven dargestellt.

Bei den Berechnungen wurde - soweit die Gleichungen die Partikelform berücksichtigen - von kugelförmigen Teilchen ausgegangen.

Das Verhältnis der Wärmeleitfähigkeiten der Komponenten reicht je nach Füllstoff von ca. 3 bis etwa 164.

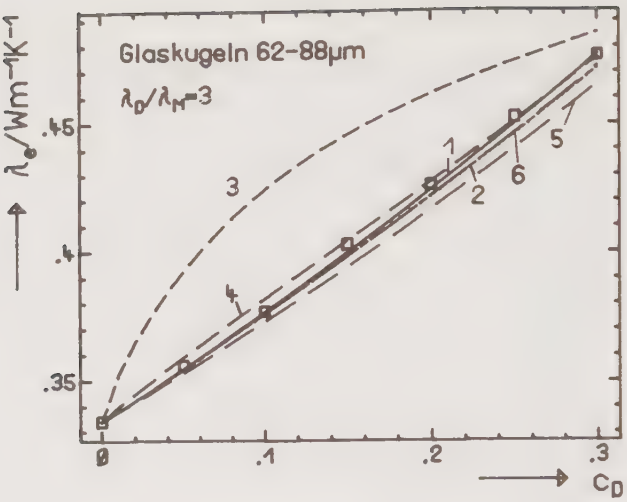
Material	$\lambda / Wm^{-1}K^{-1}$
Polyäthylen	0.335
Glas	1.004
CaO	15.06
Al_2O_3	30.1
MgO	54.8

Tabelle 4.1: Wärmeleitfähigkeit der von SUNDSTROM und LEE /50/ verwendeten Komponenten

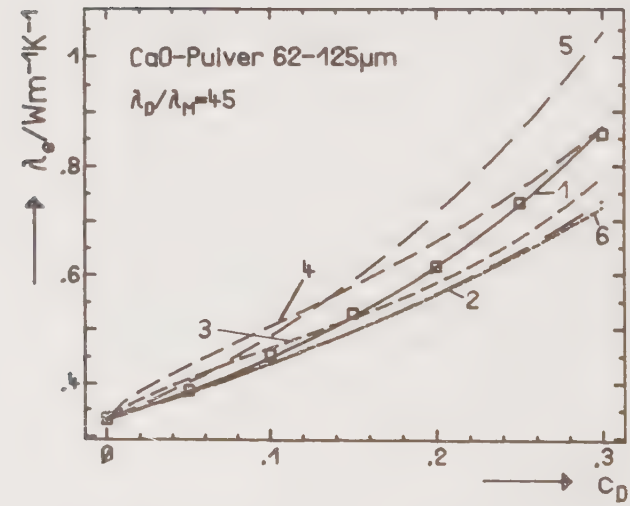
Ist der Leitfähigkeitsunterschied gering, wie in Abb.4.1a (Glaskugeln) geben alle berechneten Kurven bis auf Kurve 3 eine gute Übereinstimmung. Kurve 3 wurde mit dem Widerstandsmodell von CHAURASIA (für pröse Stoffe) berechnet, das aufgrund eines empirischen Faktors nur bei größeren λ_D/λ_M-Werten gilt, da ursprünglich Poren als kontinuierliche Phase angenommen wurden.

Wird λ_D/λ_M größer (Abb. 4.1a), zeigt sich daß die logarithmische Mischungsregel (Kurve 4) deutlich zu große Werte ergibt, während die MAXWELL-Gleichung (Kurve 2) (die für Kugeln den Gleichungen von FRICKE (3.24) und HAMILTON entspricht) und die Formel von MEREDITH (Kurve 6) mit zunehmendem Füllstoffanteil nach unten abweichen.

Die Gleichungen von BRUGGEMAN (Kurve 1) und CHENG (Kurve 4) zeigen auch bei den gut leitenden Füllstoffen Al_2O_3 und MgO (Abb. 4.2) noch befriedigende Übereinstimmung mit den Meßwerten.



a)

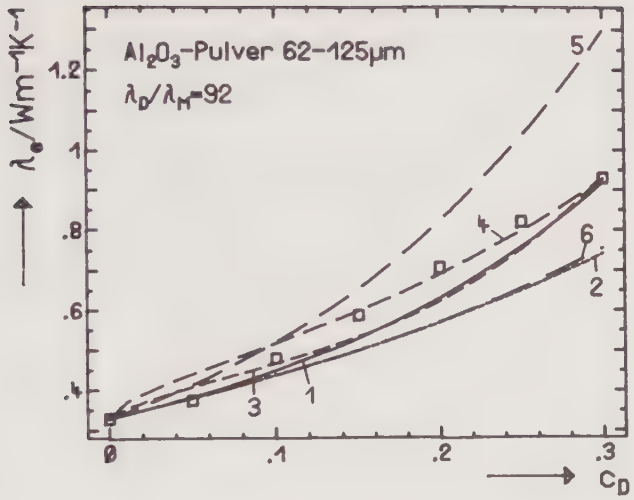


b)

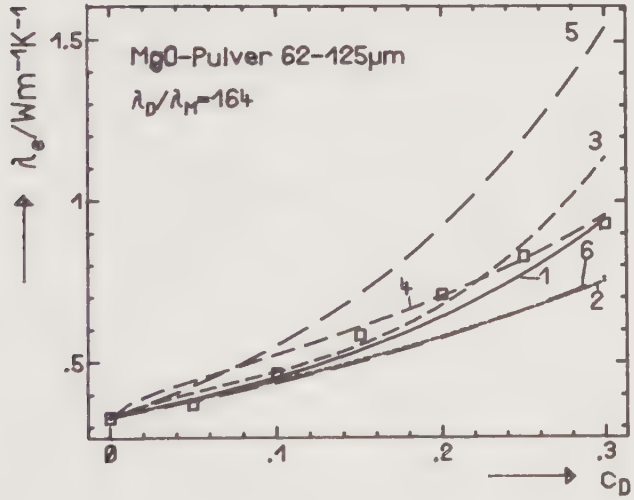
Abb. 4.1: Wärmeleitfähigkeit von Polyäthylen mit Glas-(a) bzw. CaO-Füllstoff (b) als Funktion des Füllstoffanteils c_D

□ Meßwerte von SUNDSTROM & LEE /50/

1	BRUGGEMAN (3.31)	4	CHENG (3.19)
2	MAXWELL (3.23)	5	log-Regel (3.7)
3	CHAURASIA (3.8)	6	MEREDITH (3.26)



a)



b)

Abb. 4.2: Wärmeleitfähigkeit von Polyäthylen mit Al_2O_3-(a) bzw. MgO-Füllstoff (b) als Funktion des Füllstoffanteils c_D

⊓ Meßwerte von SUNDSTROM & LEE /50/

1 BRUGGEMAN (3.31) 4 CHENG (3.19)

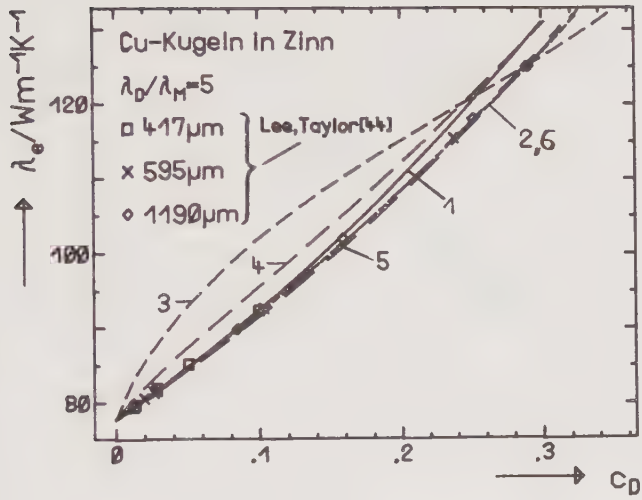
2 MAXWELL (3.23) 5 log-Regel (3.7)

3 CHAURASIA (3.8) 6 MEREDITH (3.26)

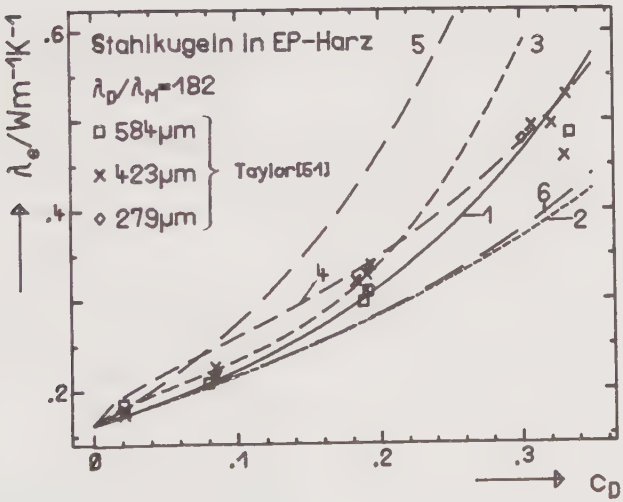
Die gleiche Tendenz geht aus den in Abb. 4.3 gezeigten Beispielen hervor. Gezeigt ist hier der Verlauf der Wärmeleitfähigkeit von Lötzinn mit eingelagerten Kupferkugeln /44/ bzw. von Epoxidharz mit Stahlkugeln /51/ als Funktion der Teilchenkonzentration. In beiden Fällen wurden Proben mit jeweils monodispersen Kugeln unterschiedlicher Größe untersucht.

Der Verlauf der berechneten Kurven und die Übereinstimmung mit den Meßwerten in Abb. 4.3a (Kupfer/Zinn, $\lambda_D/\lambda_M=5$) entpricht in etwa dem in Abb. 4.1a gezeigten Beispiel (Glas/Polyäthylen, $\lambda_D/\lambda_M=3$).

Ebenso sind die Kombinationen Stahl/Epoxid mit $\lambda_D/\lambda_M=182$ (Abb. 4.3b) und MgO/Polyäthylen mit $\lambda_D/\lambda_M=164$ (Abb. 4.2b) miteinander vergleichbar. Außerdem zeigt sich, daß unterschiedliche Teilchengrößen bei gleichem Volumenanteil offenbar keinen Einfluß auf die effektive Leitfähigkeit haben. Zumindest läßt sich im Rahmen der Meßgenauigkeit ein solcher Effekt nicht feststellen.



a)



b)

Abb. 4.3: Wärmeleitfähigkeit von Cu-Kugeln in Zinn (a) bzw. Stahlkugeln in Epoxidharz (b)

1 BRUGGEMAN (3.31)
2 MAXWELL (3.23)
3 CHAURASIA (3.8)
4 CHENG (3.19)
5 log-Regel (3.7)
6 MEREDITH (3.26)

TURNER /53/ untersuchte ein Modellsystem, in dem eine Flüssigkeit als kontinuierliche Phase verwendet wurde.

Durch einen stehenden Glaszylinder wurde von unten durch eine Glasfritte eine wässrige NaCl-Lösung gepumpt, die oberhalb der Fritte eine Schicht aus Kunststoffkügelchen (0.05-1mm) in der Schwebe hielt. Die Größe der Kugeln wurde so gewählt, daß je nach Fließgeschwindigkeit keine Absetzerscheinungen auftraten.

Gemessen wurde die elektrische Leitfähigkeit dieser Suspension quer zur Fließrichtung. Das Verhältnis der Leitfähigkeiten σ_D/σ_M konnte durch Änderung der NaCl-Konzentration in der Lösung in weiten Breichen variiert werden.

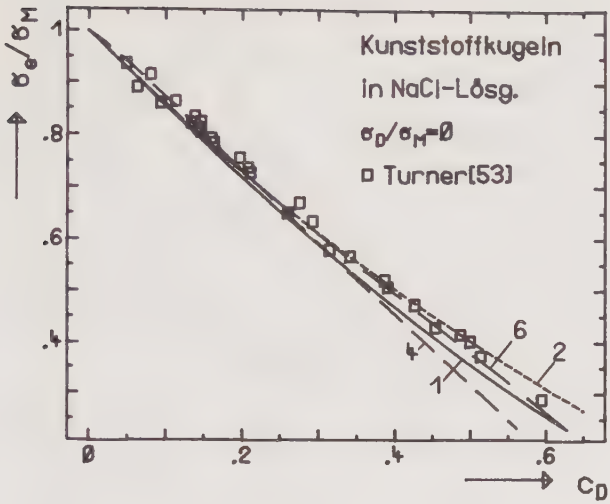
Die Dispergentenkonzentration c_D wurde über die Höhe der in Schwebe gehaltenen Teilchenschicht ermittelt.

Die Abb. 4.4 und 4.5 zeigen den Verlauf der relativen effektive Leitfähigkeit σ_e/σ_M über der Teilchenkonzentration c_D bei unterschiedlichen Verhältnissen σ_D/σ_M.

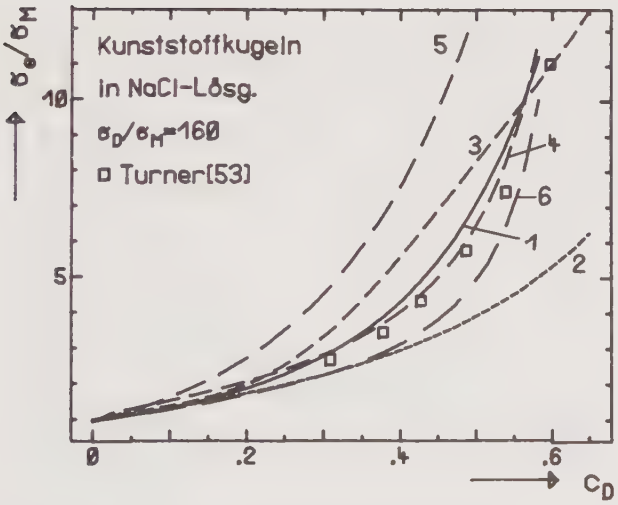
Zur Berechnung der Kurven wurden dieselben Gleichungen wie bei den vorhergehenden Beispielen verwendet, wobei die Wärmeleitfähigkeit gegen die elektrische Leitfähigkeit ausgetauscht wurde.

Für den in Abb. 4.4a gezeigten Extremfall $\sigma_D/\sigma_M=0$ (praktisch vollkommen isolierende Teilchen) versagen die von Widerstandsmodellen abgeleiteten Beziehungen (log-Regel, CHAURASIA) und liefern keine sinnvollen Werte.

In Abb. 4.4b bis 4.5b wird deutlich, daß bei höherer Teilchenkonzentration und bei stark unterschiedlichen Leitfähigkeiten nur noch die Kurven 1 (BRUGGEMAN) und 4 (CHENG) eine gute Übereinstimmung mit den Meßwerten zeigen.



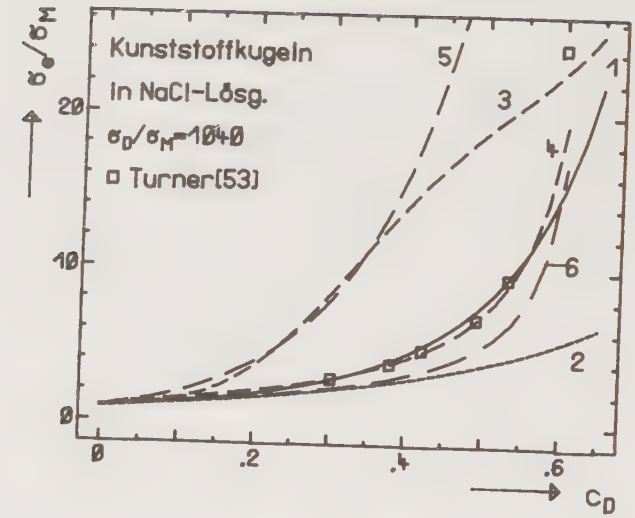
a)



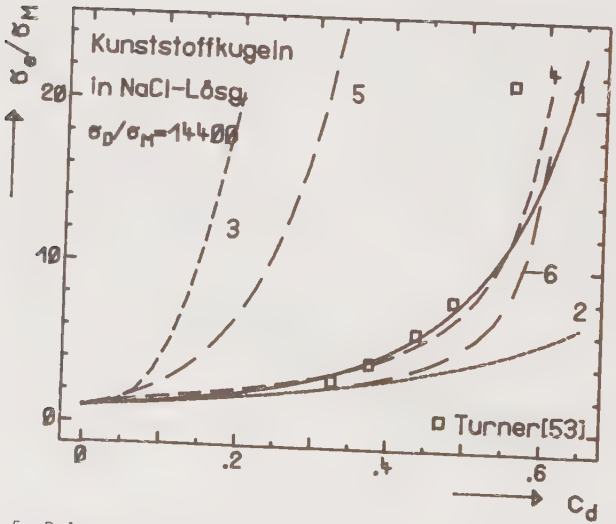
b)

Abb. 4.4: Relative elektrische Leitfähigkeit σ_e/σ_M von Fest-Flüssigsuspensionen als Funktion des Feststoffanteils c_D für σ_D/σ_M=0 (a) bzw. σ_D/σ_M=160 (b)

1 BRUGGEMAN (3.31)
2 MAXWELL (3.23)
3 CHAURASIA (3.8)
4 CHENG (3.19)
5 log-Regel (3.7)
6 MEREDITH (3.26)



a)



b)

Abb. 4.5: Relative elektrische Leitfähigkeit σ_e/σ_M von Fest-Flüssig-suspensionen als Funktion des Feststoffanteils c_D für σ_D/σ_M=1040 (a) bzw. σ_D/σ_M=14400 (b)

1 BRUGGEMAN (3.31)
2 MAXWELL (3.23)
3 CHAURASIA (3.8)
4 CHENG (3.19)
5 log-Regel (3.7)
6 MEREDITH (3.26)

4.2. Einlagerungsstruktur mit niedriger Matrixkonzentration

Die Einlagerungsstruktur mit niedriger Matrixkonzentration ist im Hinblick auf ihre effektive Leitfähigkeit ein besonders interessanter Mischungstyp. Als Beispiele lassen sich keramische Körper mit einer durchgehenden Phase an den Korngrenzen, geschäumte Stoffe mit hoher geschlossener Porosität oder Cermets anführen.

Bei Körpern dieser Art mit einer gegenüber der eingelagerten Phase schlecht leitenden Matrix ist zu erwarten, daß die Leitfähigkeit bei sehr kleiner Matrixkonzentration steil ansteigt.

Als Modellkörper für diesen Strukturtyp können auch Schüttungen mit einer Gas- oder Flüssigphase zwischen den Partikeln angesehen werden. Denn solange sich die einzelnen Teilchen praktisch nur punktförmig berühren oder durch einen Flüssigkeitsfilm getrennt werden, kann man von einer Einlagerungsstruktur ausgehen.

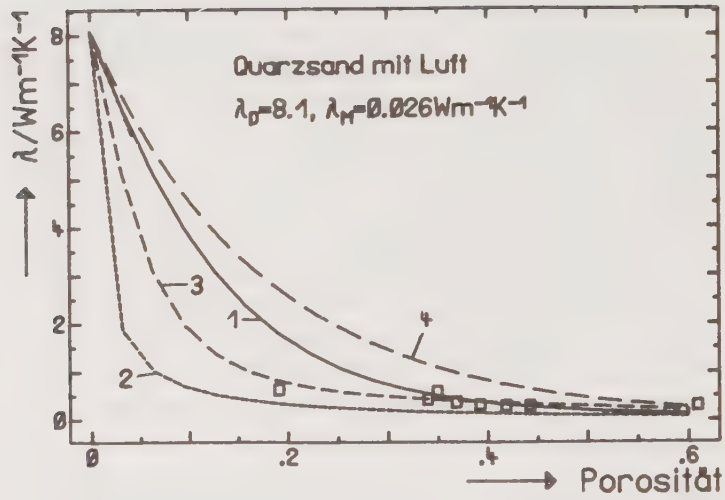
WOODSIDE und MESSMER /13/ haben Quarzsande untersucht, deren Porenraum mit Luft bzw. einer Flüssigkeit (n-Heptan und Wasser) gefüllt war.

Die gemessene Wärmeleitfähigkeit dieser Schüttungen ist in Abb. 4.6 zusammen mit berechneten Kurven dargestellt. Die Berechnungen für Kurve 1 und 2 erfolgten wieder unter der Annahme, daß die Quarzteilchen durch Kugeln angenähert werden können. Das Verhältnis der Leitfähigkeiten λ_D/λ_M beträgt für die gezeigten Beispiele 312, 63 bzw. 13.

Die Gleichung von MAXWELL (Kurve 2) und die logarithmische Mischungsregel (Kurve 4) ergaben die kleinsten bzw. größten Werte. Kurve 1 (BRUGGEMAN) liegt offenbar zu hoch, wie man an den bei 20% Porosität mit Luft und n-Heptan gemessenen Werten sieht.

Bei schlecht leitender Matrix liefert das Modell von CHAURASIA (Kurve 3) die beste Übereinstimmung. Wie das Beispiel mit H_2O-gefüllten Poren zeigt, wird die Übereinstimmung bei kleineren λ_D/λ_M-Werten schlechter.

Eine eindeutige Aussge, welche Rechenmodelle für diese Struktur bei unterschiedlichen Einzelleitfähigkeiten die sichersten Ergebnisse liefern, ist allerdings nicht möglich. Dies liegt in erster Linie an der ungünstigen Lage der Meßpunkte auf der x-Achse (hauptsächlich um 40% Porosität). Dies ist dadurch bedingt, daß die Porosität loser Schüttungen nur schlecht einstellbar ist und sich vorallem nicht auf beliebig kleine Werte bringen läßt.



a)

Abb. 4.6: Wärmeleitfähigkeit von Quarzsandschüttungen als Funktion der Porosität mit unterschiedlich gefülltem Porenraum

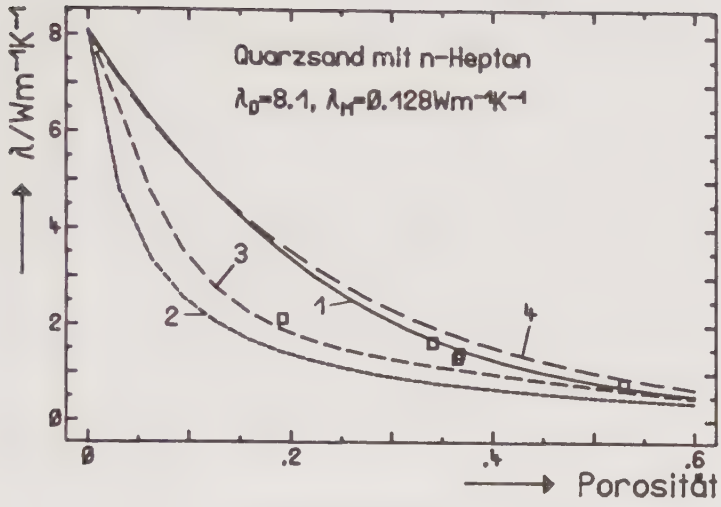
□ Meßwerte von WOODSIDE & MESSMER /13/

1 BRUGGEMAN (3.31)

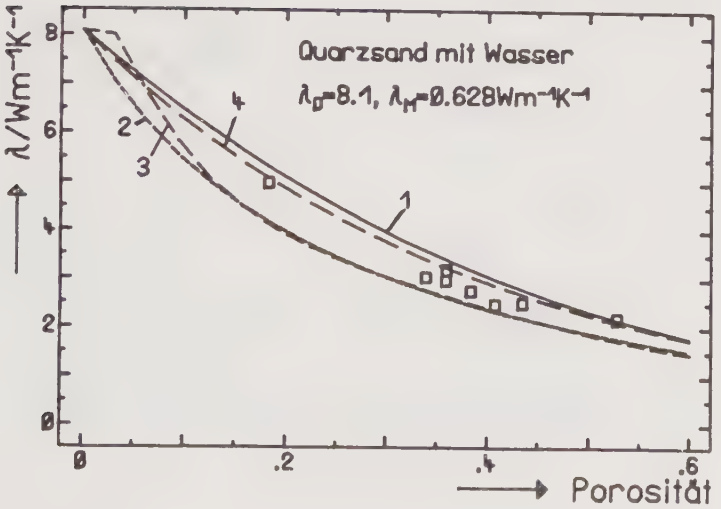
2 MAXWELL (3.23)

3 CHAURASIA (3.8)

4 log-Regel (3.7)


Quarzsand mit n-Heptan
λ_0=8.1, λ_H=0.128Wm^{-1}K^{-1}
λ/Wm^{-1}K^{-1}
Porosität
1
2
3
4

b)


Quarzsand mit Wasser
λ_0=8.1, λ_H=0.628Wm^{-1}K^{-1}
λ/Wm^{-1}K^{-1}
Porosität
1
2
3
4

c)

Das Widerstandsmodell von CHAURASIA (Kurve 3) wurde ursprünglich für solche luftgefüllten Sandschüttungen entwickelt (siehe Abschnitt 3.1.3) und empirisch an Partikelform und Leitfähigkeitsverhältnis angepaßt. Dies erklärt die gute Übereinstimmung in Abb. 4.6a und b.

SCHULZ /3/ hat die Wärmeleitfähigkeit im System Al-U_3O_8 gemessen. Die Metall-Keramik-Sinterkörper (Cermets) zeigten über den gesamten Konzentrationsbereich eine Einlagerungsstruktur mit keramischer U_3O_8-Matrix (große Al-Partikel umschlossen von einer Matrix aus kleinen U_3O_8-Körnern).

Die Leitfähigkeiten dieser beiden Komponenten unterscheiden sich um mehr als zwei Größenordnungen (λ_{Al}=198, $\lambda_{U_3O_8}$=0.3$Wm^{-1}K^{-1}$).

Die von SCHULZ gemessenen Werte sind in Abb. 4.7 logarithmisch mit drei berechneten Kurven über der Matrixkonzentration aufgetragen.

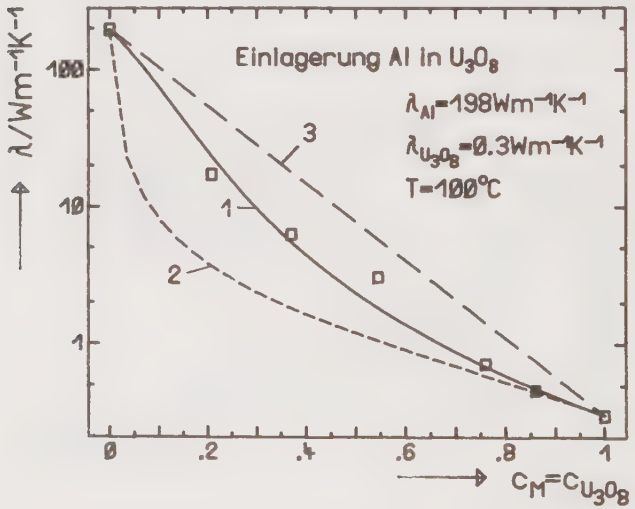


Abb. 4.7: Wärmeleitfähigkeit im System Al-U_3O_8 mit keramischer Matrixphase bei 100°C

□ Meßwerte von SCHULZ /3/

1 BRUGGEMAN (3.31)

2 MAXWELL (3.23)

3 log-Regel (3.7)

Die logarithmische Mischungsregel (Kurve 3) ergibt wegen der logarithmischen Auftragung von λ eine Gerade. Die MAXWELL-Gleichung (Kurve 2) ergibt, wie bereits an anderen Beispielen zu sehen war, deutlich zu tiefe Werte.

Die beste Annäherung zeigt auch bei geringen Mengen an keramischer Matrix zwischen den Al-Teilchen die Gleichung von BRUGGEMANN (Kurve 1).

Die Berechnung mit den Formeln von CHAURASIA und CHENG (Widerstandsmodelle) ist nicht im ganzen Konzentrationsintervall möglich. Das Gleiche gilt für die Beziehung von MEREDITH (regelmäßig angeordnete Kugeln).

4.3. Wechsel von Einlagerungs- zum Durchdringungstyp

Das folgende keramische System ist ein Beispiel dafür, wie die Struktur bei einem polykristallinen Zweiphasengemisch mit zunehmender Konzentration einer der beiden Phasen vom Einlagerungs zum Durchdringungstyp wechselt und umgekehrt.

BAST /55/ hat die relative Dielektrizitätskonstante im System $BaTiO_3/Ba_6Ti_{17}O_{40}$ bestimmt und dabei die Zusammensetzung über den ganzen Konzentrationsbereich variiert.

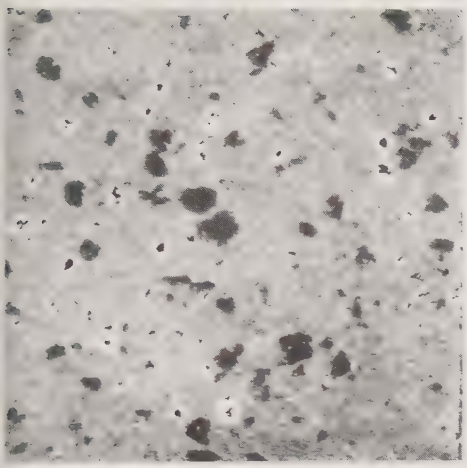
Abb. 4.8 zeigt Gefügeaufnahmen von Proben mit jeweils 10.5, 43.3, 61.2 und 90.2Vol-% $Ba_6Ti_{17}O_{40}$. Bei niedriger Konzentration der titanreichen Phase (im Bild dunkel) bilden die $BaTiO_3$-Körner eine zusammenhängende Matrix (Abb. 4.8a). Auf der titanreichen Seite des Systems dagegen sind isolierte $BaTiO_3$-Körner in eine $Ba_6Ti_{17}O_{40}$-Matrix eingelagert (Abb. 4.8d). Im mittleren Konzentrationsbereich (Abb. 4.8b und c) sind beide Komponenten kontinuierlich und bilden zusammenhängende "Kanäle".

Abb. 4.9 zeigt den Verlauf der relativen Dielektrizitätskonstanten über der Konzentration der titanreichen Phase bei 25 und 128°C.

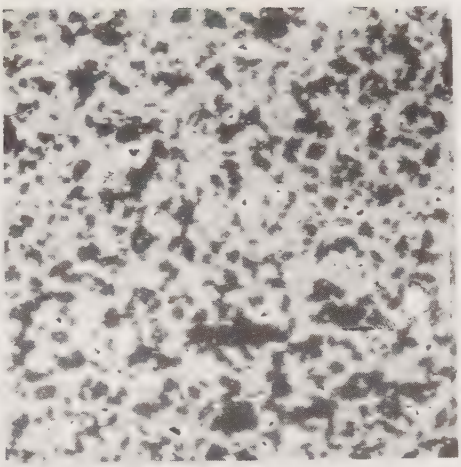
Die Meßwerte zeigen im allgemeinen einen Abfall der DK mit wachsendem $Ba_6Ti_{17}O_{40}$-Anteil. Eine Ausnahme bilden die beiden Punkte auf der $BaTiO_3$-reichen Seite.

BAST erklärt dies mit einem Korngrößeneffekt. Im Gegensatz zu dem ansonsten feinkörnigen Gefüge treten bei nur geringem Ti-Überschuß wesentlich größere $BaTiO_3$-Körner auf. Bei kleinen Körnern wird die spontane Polarisation unterdrückt, was zu hohen ε-Werten führt. Bei großen Körnern dagegen fehlt diese Unterdrückung der spontanen Polarisation, und die ε-Werte werden kleiner.

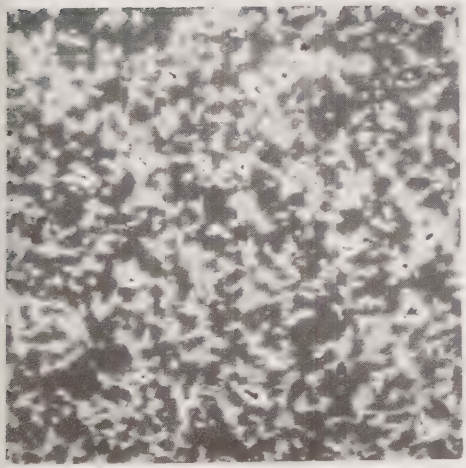
Die DK des reinen $BaTiO_3$ (für kleine Korngößen) wurde daher durch Extrapolation der Meßwerte ermittelt.



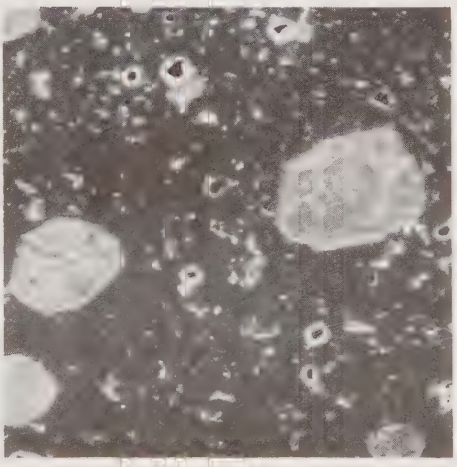
a) 10.6 Vol-% $Ba_6Ti_{17}O_{40}$



b) 43.3 Vol-% $Ba_6Ti_{17}O_{40}$

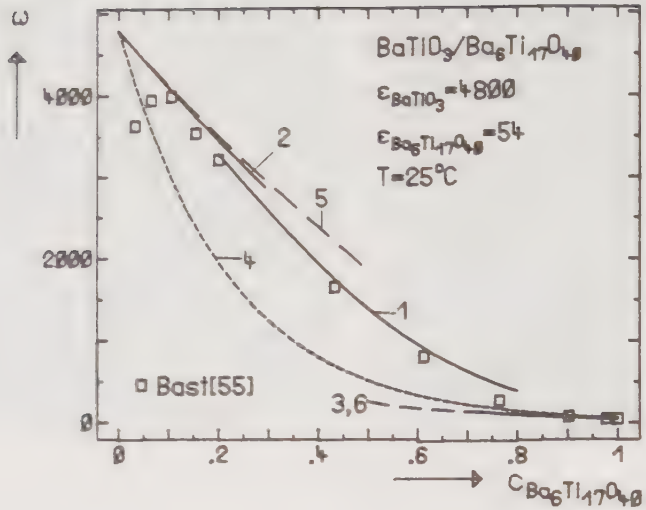


c) 61.2 Vol-% $Ba_6Ti_{17}O_{40}$



d) 90.2 Vol-% $Ba_6Ti_{17}O_{40}$

Abb. 4.8: REM-Aufnahmen von Gefügen im System $BaTiO_3/Ba_6Ti_{17}O_{40}$ nach BAST /55/ (Ti-reiche Phase dunkel) ⟵⟶ 10µm



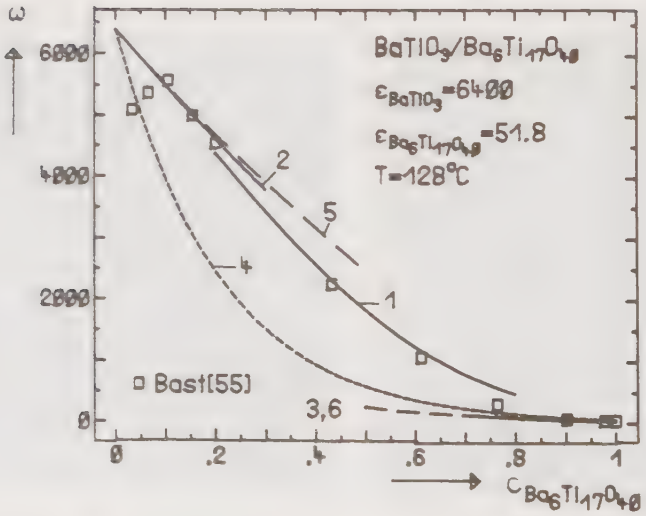


Abb. 4.9: Rel. Dielektrizitätskonstante ε im System $BaTiO_3/Ba_6Ti_{17}O_{40}$

Durchdringung (3.38) 4 log-Regel (3.7)

2,3 BRUGGEMAN (3.31) 5,6 MEREDITH (3.26)

Die in Abb. 4.9 gezeigten Kurven wurden nach drei Modellen gerechnet. Kurve 4 stellt die logarithmische Mischungsregel dar. Kurve 1 wurde mit der Durchdringungsgleichung (3.38), Kurve 2 und 3 mit der BRUGGEMAN-Gleichung für Kugeln berechnet. Bei Kurve 2 wurde als Matrix $BaTiO_3$ und als Dispergent $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ angenommen. Für Kurve 3 wurden beide Phasen vertauscht. Die Kurven 5 und 6 ergaben sich auf gleiche Weise aus der Gleichung von MEREDITH (3.26) für regelmäßig angeordnete Kugeln in einer Matrix.

Die beiden Einlagerungsmodelle ergaben im gezeigten Konzentrationsbereich (0-0.3 und 0.7-1) praktisch gleiche Ergebnisse (Kurven 2 und 5 bzw. 3 und 6).

Es zeigt sich, daß bei Berücksichtigung des Strukturtyps mit den von BRUGGEMAN und NIESEL eingeführten Rechenverfahren eine gute Übereinstimmung mit den Meßwerten erzielt wird.

Mit der von MEREDITH angegebenen Gleichung können nur die bei hoher Konzentration einer der beiden Phasen entstehenden Einlagerungsgefüge erfaßt werden.

Die log-Regel liefert wesentlich zu niedrige Werte. Die anderen im Abschnitt 3.1 aufgeführten Gleichungen sind in diesem System nicht brauchbar, da die zur Berechnung notwendigen Faktoren fehlen.

4.4. Wärmeleitfähigkeit von dreiphasigen Körpern

Die Gleichungen für Parallel- und Reihenschaltung sowie die logarithmische Mischungsregel gelten in erweiterter Form auch für mehr als zwei Phasen. Reihen- und Parallelschaltung liefern jedoch nur die Grenzwerte für die effektive Leitfähigkeit.

Die Erweiterung von Widerstandsmodellen, wie sie in Abschnitt 3.1. beschrieben wurden, ist prinzipiell denkbar, erscheint aber im Hinblick auf die zu erwartende Notwendigkeit weiterer empirischer Faktoren als wenig aussichtsreich.

Die meisten mehrphasigen Gefüge lassen sich schrittweise auf den zweiphasigen Fall reduzieren, der dann mit den bekannten Gleichungen berechnet werden kann.

Mit dieser Methode haben BUYKX und SWAIN /57/ die Temperaturleitfähigkeit von MgO-stabilisiertem ZrO_2 berechnet und mit Meßwerten verglichen.

Durch entsprechende Temperaturbehandlung erhielten sie ein Gefüge mit der kubischen und der monoklinen Modifikation des ZrO_2, wie es in Abb. 4.10 schematisch dargestellt ist.

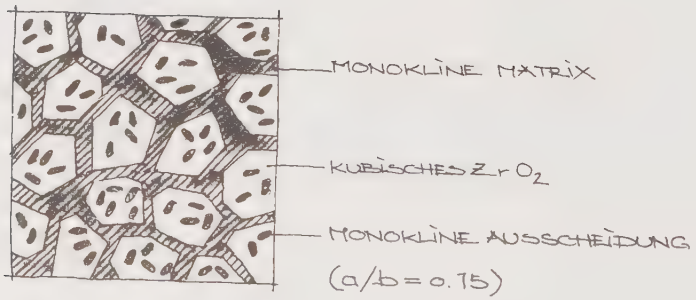


Abb. 4.10: Schematische Darstellung eines ZrO_2-Gefüges nach /57/

Das monokline ZrO_2 trat sowohl als Matrix zwischen kubischen Körnern, als auch als länglich geformte Ausscheidung innnerhalb der kubischen Phase auf. Es handelt sich hier zwar (nur) um ein zweiphasiges System, was aber hinsichtlich der Rechenmethode, die hier verdeutlicht werden soll, keine Rolle spielt.

Mit Hilfe der von ONDRACEK und SCHULZ /2,3/ angegebenen Gleichungen für Einlagerungsgefüge berechneten BUYKX und SWAIN zunächst die Leitfähigkeit der Körner aus kubischem ZrO_2 mit monoklinen Ausscheidungen (die Leitfähigkeiten der reinen Phasen waren aus Messungen an reinen Proben bekannt).

Im zweiten Schritt wurden die Körner nun als homogene Phase (mit der vorher berechneten Leitfähigkeit) angesehen, die mit der monoklinen Matrix eine Einlagerungsstruktur bilden. Die Berechnung der effektiven Leitfähigkeit des ganzen Körpers erfolgte also durch erneute Anwendung der Einlagerungsgleichung.

Tabelle 4.2 zeigt die Zusammensetzung und die gemessenen bzw. berechneten Temperaturleitfähigkeiten bei verschiedenen Proben.

	Vol.-Anteil			$a/10^{-6} m^2 s^{-1}$	
	kubisch	monokline Ausscheidung	monokline Korngrenze	gemessen	berechnet
reine Phasen	1	0	0	0.48-0.49	-
	0	0	1	1.28-1.29	-
Gefüge wie in Abb. 4.10	0.55	0.27	0.18	0.75-0.77	0.77
	0.35	0.25	0.40	0.91-0.93	0.93
	0.20	0.25	0.55	1.02-1.05	1.07

Tabelle 4.2: Temperaturleitfähigkeit a von MgO-stabilisiertem ZrO_2 mit monokliner und kubischer Phase nach /57/

Die gute Übereinstimmeung der berechneten mit den gemessenen Werten zeigt, daß das oben beschriebene schrittweise Vorgehen bei der Berechnung der Leitfähigkeit erlaubt ist.

Einschränkend ist allerdings anzumerken, daß die Unterschiede in den Leitfähigkeiten der Phasen nicht allzu groß sind, so daß Fehler, die bei der Berechnung gemacht werden, sich möglicherweise nicht sehr stark auswirken.

Für Einlagerungsstrukturen, die aus einer Matrix und zwei unterschiedlichen Sorten isolierter Teilchen bestehen, sind aus der Literatur nur zwei Gleichungen bekannt. HAMILTON /21,58/ hat eine Gleichung für mehrere Einlagerungsphasen angegeben:

$$\lambda_e = \lambda_M \frac{1 - \sum_{i=1}^{m} c_{D_i} \frac{S_i(\lambda_M - \lambda_{D_i})}{(1+S_i)\lambda_{D_i}}}{1 + \sum_{i=1}^{m} c_{D_i} \frac{\lambda_M - \lambda_{D_i}}{(1+S_i)\lambda_{D_i}}} \qquad (4.1)$$

mit $S_i = 3/\psi_i - 1$ $\quad \psi_i$ = Sphärizität

i = Index für Einlagerungsphase i

Eine andere Gleichung ist von BUDIANSKY /56/ bekannt, die für kugelförmige Teilchen gilt:

$$\sum_{i=1}^{m} \frac{c_i}{\frac{2}{3} + \frac{1}{3}\frac{\lambda_i}{\lambda_e}} = 1 \qquad (4.2)$$

In dieser Gleichung wird allerdings nicht zwischen Matrix und Dispergent unterschieden, was gegnüber der von BUDIANSKY gemachten Voraussetzung, daß eine Phase kontinuierlich und m-1 Phasen diskontinuierlich sind, widersprüchlich erscheint.

Ausgehend von der im Abschnitt 3.2.4. angegebenen Gleichung (3.27) für zweiphasige Einlagerungsgefüge mit geringer Teilchenkonzentration wurde in Analogie zu der von BRUGGEMAN /27/ entwickelten Vorstellung ein numerisches Verfahren verwendet, das auf mehrere Einlagerungsphasen anwendbar ist.

Dabei werden in die zunächst reine Matrix schrittweise solange abwechselnd sehr kleine Mengen der verschiedenen Teilchensorten eingestreut, bis die endgültige Zusammensetzung erreicht ist. Dieses Verfahren ist im Anhang B näher beschrieben.

Ein Vergleich mit Modellkörpern wurde mit Hilfe der von CHENG, LAW und KWAN /52/ angegebenen Wärmeleitfähigkeit von dreiphasigen Einlagerungsstrukturen vorgenommen. Die Körper bestanden aus Silikonkautschuk mit verschiedenen Metallpulvern unterschiedlicher Wärmeleitfähigkeit (siehe Tabelle 4.3).

Material	$\lambda / Wm^{-1}K^{-1}$
Bi	8.3
Pb	34.6
Ni	90.0
Al	204
Silikonkautschuk	0.384

Tabelle 4.3: Wärmeleitfähigkeit von Komponenten für Dreiphasenmodellkörper nach CHENG, LAW und KWAN /52/

In Tabelle 4.4 ist die Zusammensetzung und die experimentell bestimmte Wärmeleitfähigkeit von verschiedenen Proben angegeben. Daneben sind die nach drei Methoden berechneten Werte eingetragen.

Außer nach der Gleichung von HAMILTON (4.1) und dem oben beschriebenen numerischen Modell wurde zum Vergleich noch nach einer auf zwei Phasen reduzierten Methode gerechnet. Dazu wurden die λ-Werte der eingelagerten Komponenten gewichtet mit der Konzentration der Phasen aufaddiert. Die-

ser Mittelwert und die Teichenkonzentration $c_{D_1} + c_{D_2}$ wurden dann in die BRUGGEMAN-Gleichung (3.31) eingesetzt.

Dispergenten		Konzentration		$\lambda / Wm^{-1}K^{-1}$			
D_1	D_2	c_{D_1}	c_{D_2}	gemessen /52/	HAMILTON Gl.(4.1)	numerisches Verfahren	BRUGGEMAN (λ_{mittel})
Al	Ni	0.06	0.04	0.559	0.424	0.525	0.525
		0.13	0.09	0.804	0.475	0.802	0.803
Al	Bi	0.15	0.03	0.770	0.457	0.682	0.693
		0.04	0.08	0.637	0.411	0.542	0.559
Pb	Bi	0.08	0.10	0.692	0.455	0.652	0.667
		0.08	0.04	0.592	0.431	0.547	0.552

Tabelle 4.4: Berechnete und gemessene Wärmeleitfähigkeit für Dreiphasen-einlagerungsstrukturen

Es zeigt sich, daß alle Rechenmethoden Werte liefern, die kleiner sind als die gemessenen. Am stärksten ist die Abweichung bei der HAMILTON-Gleichung (4.1), während das Verfahren mit den gemittelten λ-Werten den experimentellen Werten noch am nähesten kommt. Das numerische Modell nimmt, was die Übereinstimmung angeht, eine Mittelstellung ein, wobei der Unterschied zur BRUGGEMAN-Gleichung nicht groß aber systematisch ist.

Als Ergebnis bleibt festzuhalten: Die Gleichung von HAMILTON (4.1) ergibt deutlich zu kleine Werte. Die beiden anderen Methoden liefern zwar bessere Übereinstimmung, zeigen aber ebenfalls eine generelle Abweichung nach unten.

Eine systematische Überprüfung vorallem bei höheren Teilchenkonzentrationen war mangels geeigneter Modellsysteme nicht möglich.

4.5. Zusammenfassung

Zur Berechnung der Leitfähigkeit von Einlagerungsstrukturen haben sich generell die von ONDRACEK und SCHULZ angegebenen Beziehungen (3.34) - (3.37) als am besten geeignet erwiesen. Die von BRUGGEMAN und NIESEL abgeleiteten Sonderfälle für Kugeln, Nadeln und Lamellen sind in diesen Gleichungen enthalten.

Wie der Vergleich mit verschiedenen Modellsystemen zeigt, gilt dies sowohl für unterschiedliche Leitfähigkeitsverhältnisse Dispergent/Matrix (Abschitt 4.1.) als auch für große Teilchenkonzentrationen bei geringem Matrixanteil (Abschitt 4.2.).

Für Teilchenkonzentrationen bis 60% zeigt auch die von CHENG und VACHON angegebene Beziehung, die auf dem von TSAO entwickelten Widerstandsmodell für statistisch verteilte Phasen beruht, gute Übereinstimmung mit Messungen an Modellkörpern. Diese Gleichung ist allerdings auf Konzentrationen $c_D \leq 2/3$ beschränkt und daher für Körper mit hoher Einlagerungskonzentration nicht anwendbar (siehe Abschnitt 4.2.).

Die Gleichungen von HAMILTON und CROSSER und von FRICKE, die für kugelige Teilchen mit der MAXWELL-Gleichung identisch sind, sind nur bei geringer Teilchenkonzentration oder bei nicht allzu großen Unterschieden zwischen Einlagerungs- und Matrixleitfähigkeit gültig.

Das Widerstandsmodell von CHAURASIA ist aufgrund empirischer Parameter nur für spezielle Systeme wie poröse Schüttungen mit einem schlecht leitenden Medium in den Poren geeignet.

Die logarithmische Mischungsregel zeigt bei Einlagerungsgefügen keine brauchbaren Ergebnisse, wenn man von kleinen λ_D/λ_M-Werten absieht.

Der Übergang einer Einlagerungs- in die Durchdringungsstruktur bei zunehmender Konzentration einer Komponente kann mit Gl. (3.38) berücksichtigt werden (siehe Abschnitt 4.3).

Die Berechnung bei mehr als zwei Phasen kann in den meisten Fällen durch Reduzierung auf den zweiphasigen Fall erfolgen. Dies ist immer

dann möglich, wenn im Gefüge Bereiche vorhanden sind, die aufgrund ihrer Abmessungen ihrer Umgebung gegenüber als "quasihomogen" angesehen werden können. Von dieser Methode wird im folgenden Abschitt noch Gebrauch gemacht.

Bei Einlagerungsgefügen mit unterschiedlichen Teilchensorten erscheint eine Vereinfachung auf zwei Phasen - solange nicht eine Teilchensorte volumenmäßig dominiert - zunächst zweifelhaft. Im Vergleich mit einem Verfahren, das die von BRUGGEMAN entwickelte Vorstellung von schrittweise wiederholten kleinen Einstreuungen numerisch nachvollzieht, ergibt sich aber, daß eine gewichtete Mittelung der Dispergentenleitfähigkeiten ähnliche Ergebnisse zeigt. Eine genauere Beurteilung dieser Methode war jedoch mangels geeigneter Meßwerte nicht möglich.

5. Berechnung der Wärmeleitfähigkeit bei komplizierten Gefügen am Beispiel des Gasbetons

Gasbeton gehört zur Gruppe der Silicatbetone und zeichnet sich gegenüber anderen Baustoffen durch hohe Porosität und damit guten Wärmedämmeigenschaften bei geringem Raumgewicht aus.

Als Rohstoffe werden im wesentlichen 60-80% Sandmehl als Kieselsäureträger und 20-40% Bindemittel in Form von Kalk und Zement verwendet.

Die Rohstoffe werden unter Zugabe von Wasser homogenisiert, anschließend werden gasbildende Zusätze (Al-Pulver) beigegeben, die das Aufblähen der Rohmasse bewirken. Aluminium reagiert dabei mit Calciumhydroxid und Wasser unter Bildung von Wasserstoff:

$$2\ Al + Ca(OH)_2 + 6\ H_2O \longrightarrow Ca(Al(OH)_4)_2 + 3\ H_2\uparrow$$

Die Porosität wird durch die Menge und die Feinheit des Porosierungsmittels sowie durch das Wasser-Feststoff-Verhältnis der Rohmasse gesteuert.

Die nach dieser "Gärung" entstandene Masse wird im Autoklaven gehärtet. Dabei geht die Kieselsäure im basischen Milieu an der Oberfäche der Sandkörner in Lösung und reagiert mit dem Kalk unter Bildung von Calcium-Silicat-Hydraten (CSH-Phasen):

$$x\ CaO + y\ SiO_2 + z\ H_2O \longrightarrow C_xS_yH_z$$

Diese Bindemittelminerale verwachsen unter Einschließung des verbliebenen Sandes zu einem innig verwobenen Gerüst.

5.1. Charakterisierung der Gasbetonstruktur

5.1.1. Phasenbestand

Eine genaue quantitative Charakterisierung des Bestandes an CSH-Phasen im Gasbeton ist nicht möglich. Röntgenographisch lassen sich als Hauptbestandteile Tobermorite ($C_5S_6H_x$), Xonotlit ($C_6S_6H_2$) sowie Zwischenprodukte der hydrothermalen Ausscheidungsfolge, die als CSH I und CSH II

bezeichnet werden, feststellen /59/.

Angestrebt wird in erster Linie die Bildung von Tobermorit, der wegen seines gut vernetzten Gefüges wesentlich zur Festigkeit beiträgt. Hauptvertreter hier ist der 11Å-Tobermorit mit der Formel $C_5S_6H_5$.

Neben den CSH-Phasen findet man wegen des Überschusses an SiO_2 im Rohstoff Quarz bzw. amorphe Kieselsäure. Daneben kann auch Calzit in größeren Mengen nachgewiesen werden, der durch Reaktion der CSH-Phasen mit CO_2 gebildet wird.

Alle anderen Phasen sind zumindest für die hier angestellten Betrachtungen von untergeordneter Bedeutung.

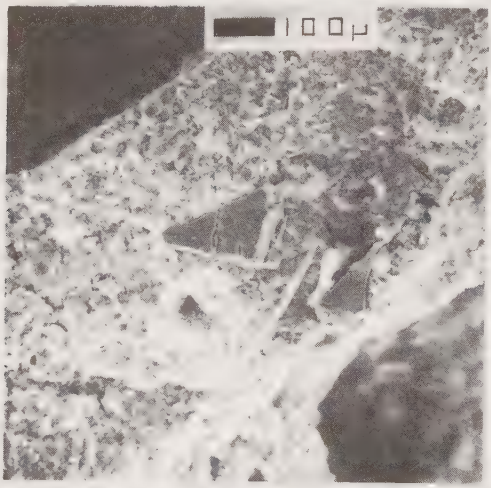
5.1.2. Reales Gefüge

Abb. 5.1a zeigt ein typisches Tobermoritgefüge, wie es als Porenauskleidung im Gasbeton zu finden ist. Der Tobermorit zeigt je nach Kristllinität eine filzartige oder "Kartenhaus"-Struktur mit offener Porosität. Die Teilchengöße im CSH-Gerüst liegt etwa im µm-Bereich.

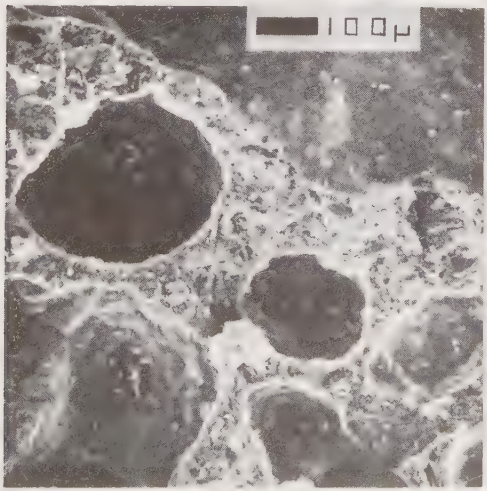
In diesem offenporigen CSH-Gerüst findet man Restquarzpartikel (Abb. 5.1b), deren Größe stark variieren kann (10-100µm).

Dieses Fststoffgerüst ist schließlich von annähernd kugelförmigen "Makroporen" durchsetzt, die durch das bei der Herstellung eingesetzte Treibmittel entstehen. Die Größe dieser Poren reicht von ca. 100µm bis zu einigen Millimetern.

a) Tobermorit im
CSH-Gerüst
Maßstab = 10µm

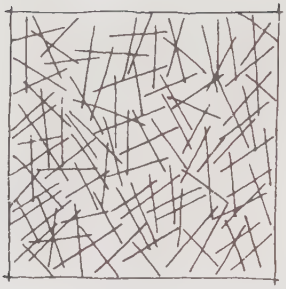


b) Quarzteilchen im
Stegmaterial
Maßstab = 100µm

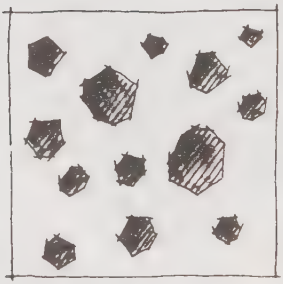


c) "Makroporen"
Maßstab = 100µm

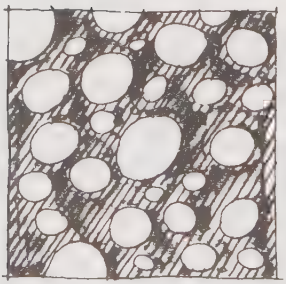
Abb. 5.1: REM-Aufnahmen
vom Gasbetongefüge



a) CSH-Gerüst:
Durchdringunsstruktur
Tobermorit/Luft



b) Stegmaterial:
Einlagerungsstruktur
Quarz in CSH-Gerüst



c) Gasbeton:
Einlagerungsstruktur
Makroporen in Stegmaterial

Abb. 5.2: Gefügemodell für Gasbeton

5.1.3. Gefügemodell

Entsprechend den Gefügenaufnahemen in Abb. 5.1 zeigt Abb. 5.2 eine schematische Darstellung des für die folgenden Berechnungen verwendeten Gefügemodells. Abb. 5.2a stellt das CSH-Gerüst dar, das eine Durchdringungsstruktur aus offenen Poren ("Mikroporen") und CSH-Mineralen (Tobermorit). bildet.

Dieses Gerüst wird nun als Matrix betrachtet, in das Quarzpartikel eingelagert sind (Abb. 5.2b).

Gegenüber den Makroporen wird dieses Stegmaterial nun wieder als homogen angesehen, so daß diese letzte Gefügeebene als zweiphasige Einlagerungsstruktur behandelt wird.

Diese schrittweise Unterteilung des Gasbetongefüges in unterschiedliche Strukturebenen entspricht dem in Abschnitt 4.4 gezeigten Verfahren zur schrittweise Reduzierung auf berechenbare Zweiphasensysteme.

5.2. Wärmeleitfähigkeit der Gefügekomponenten

Die Wärmeleitfähigkeit und die Dichte verschiedener Minerale, die als Gefügebestandteile in Frage kommen, sind in Tabelle 5.1 aufgeführt, soweit diese Daten aus der Literatur bekannt sind.

	Dichte/g cm^{-3}	λ/$Wm^{-1}K^{-1}$
Quarz	2.65 /60/	8.10 /62/
SiO_2-Glas (amorphe SiO_2-Phase)	2.20 /71/	1.38 /71/
$CaCO_3$ (Calzit)	2.71 /60/	4.47 /62/
$C_5S_6H_5$ (Tobermorit)	2.42-2.44 /60/	
CSH I	2.00-2.20 /60/	
$C_6S_6H_2$ (Xonotlit)	2.70 /60/	
Muskovit (Glimmer)	2.78-2.88 /63/	0.40-0.72 /61,62/

Tabelle 5.1: Wärmeleitfähigkeit und Dichte von Gefügekomponenten

Eine direkte Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von reinen CSH-Phasen ist nicht möglich, da auch synthetisch hergestellte Proben immer porös sind. So wurde in früher veröffentlichten Arbeiten /59,69/ zunächst stellvertretend der Wert für das Schichtmineral Muskovit eingesetzt. Hiefür werden in der Literatur Werte zwischen 0.4 und 0.72 $Wm^{-1}K^{-1}$ angegeben.

Zur Kontrolle dieser Abschätzung wurden Messungen an synthetisch her

gestellten Tobermoritproben durchgeführt. Diese Proben bestanden aus röntgenographisch reinem 11Å-Tobermorit. Über die Bestimmung der Rohdichte und die bekannte Reindichte des 11Å-Tobermorits ergab sich für die sythetischen Proben eine Porosität von ca. 80%.

Die Wärmeleitfähigkeit wurde mit der Colora-Apparatur /64,65/ gemessen. Es ergaben sich an zwei Proben Werte von 0.612 bzw. 0.64 $Wm^{-1}K^{-1}$.

Aufgrund der sehr feinen Poren nimmt der Tobermorit leicht Feuchtigkeit aus der Umgebung auf (hohe Kapillarkräfte). Um den Feuchteeinfluß bei der Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit möglichst gering zu halten, wurden die Proben vor der Messung mehrere Tage bei ca. 40°C im Trockenschrank gelagert.

Unter der Annahme einer Durchdringungsstruktur (offene Poren) wurde nun mit Gl. (3.38) auf die Leitfähigkeit des reinen Tobermorit zurückgerechnet. Wie aus Abb. 5.3 zu erkennen ist ergibt sich der gemessene Mittelwert von 0.63 $Wm^{-1}K^{-1}$ bei einer CSH-Leitfähigkeit von etwa 0.9$Wm^{-1}K^{-1}$.

Dies zeigt, daß die frühere Abschätzung /69/ mit 0.4-0.7$Wm^{-1}K^{-1}$ zumindest von der Größenordnung her richtig war.

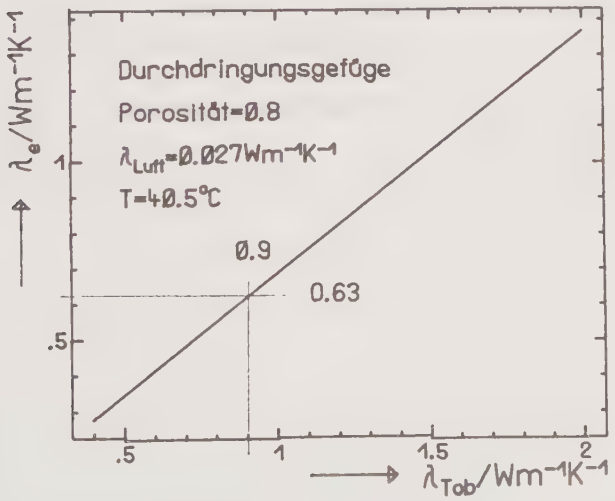


Abb. 5.3: Wärmeleitfähigkeit von offenporigem Tobermorit als Funktion der CSH-Leitfähigkeit

5.3. Rechengang für Gasbeton

Die Berechnung der effektiven Leitfähigkeit erfolgte gemäß dem in Abschnitt 5.1.3. beschriebenen Gefügemodell schrittweise.

Aufgrund der im Abschnitt 4. angestellten Vergleiche verschiedener Rechenverfahren für die Leitfähigkeitseigenschaften mehrphasiger Stoffe wurden die allgemeinen Gleichungen für Einlagerungs- und Durchdringungsgefüge von ONDRACEK und SCHULZ für die folgenden Berechnungen verwendet.

5.3.1. Wärmeleitfähigkeit des Bindemittelgerüstes

Unter der Annahme, daß das CSH-Gerüst im wesentlichen aus Tobermorit besteht, kann die Wärmeleitfähigkeit des porösen CSH-Gerüstes (Abb. 5.2a) berechnet werden, wenn der Mikroporenanteil bekannt ist.

HUBER /66/ und STIPPL /67/ haben den Anteil an Makroporen an Gasbetonproben mit Hilfe der quantitativen Bildanalyse ermittelt. Mit Hilfe dieser Werte und der bekannten Roh- und Reindichte der Proben ließ sich der Mikroporenanteil in etwa abschätzen. Dabei ergaben sich Werte um 60% bezogen auf das CSH-Gerüst.

In Abb. 5.4 ist die Leitfähigkeit des porösen CSH-Gerüstes über der Porosität ($\lambda_{Luft}=0.026 Wm^{-1}K^{-1}$)aufgetragen (Durchdringungsgefüge, Gl. (3.38)).

Da man davon ausgehen kann, daß der Anteil an Mikroporen im CSH-Gerüst weitgehend unabhängig von der durch die Treibmittel erzeugten Makroporosität ist, wurde der Wert von $p_{mikro}=0.6$ für die folgenden Rechenschritte festgehalten.

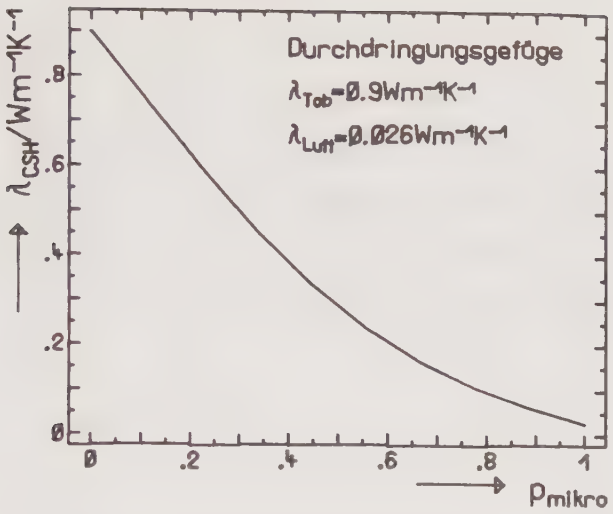


Abb. 5.4: Wärmeleitfähigkeit des CSH-Gerüstes als Funktion der Mikroporosität

5.3.2. Einfluß des Restquarzes

Im zweiten Rechenschritt wurde der Einfluß des durch den SiO_2-Überschuß im Rohstoff nicht umgewandelten Restquarzes berücksichtigt.

In Abb. 5.5 ist der Anstieg der Leitfähigkeit des Stegmaterials mit der Quarzkonzentration aufgetragen. Die Kurve wurde für kugelförmige Einlagerung berechnet (Gl. (3.34) bzw. (3.31)). Als Matrixleitfähigkeit wurde der im vorhergehenden Schritt berechnete λ-Wert bei p_{mikro}=0.6 (siehe Abb. 5.4) eingesetzt.

Mit verschiedenen Meßmethoden wurde bereits in früheren Arbeiten versucht /66/, den Restquarzanteil zu bestimmen. Naßchemische Analysen sind wenig aussagekräftig, da sich dabei auch die CSH-Phasen teilweise auflösen und das Ergebnis verfälschen.

Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie können ebenfalls keine genauen Ergebnisse erwartet werden, da die stark variierenden Größenverteilungen der Quarzkörner und die wechselnde Zusammenstzung der Gasbetonproben den

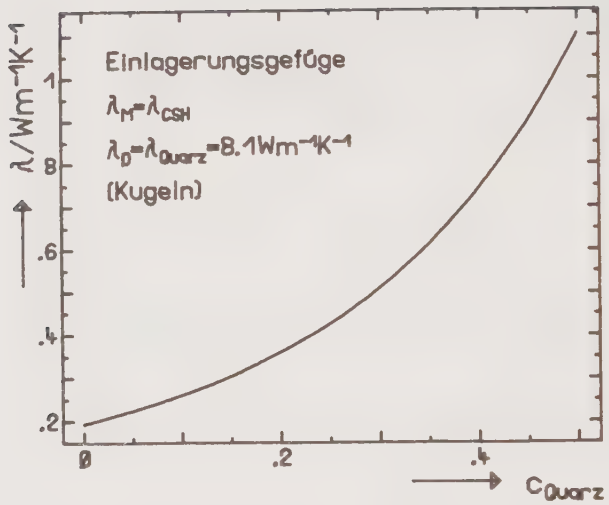


Abb. 5.5: Einfluß des Restquarzes auf die Wärmeleitfähigkeit des Stegmaterials

Bezug auf synthetische Eichstandards nicht zulassen.

Mit Hilfe der Bildanalyse hat HUBER /66/ bezogen auf das Stegmaterial zwischen 11 und 13 Vol.-% Quarz ermittelt (siehe Tabelle 5.2). Umgerechnet auf den Feststoffanteil entspricht dies 30-35 Gew.-%, während röntgenographisch zwischen 14 und 30 Gew.-% ermittelt wurden.

Da auch bei der Bildanalyse von Gefügeschliffen sehr kleine Teilchen nicht mehr erfaßt wurden, muß davon ausgegangen werden, daß der tatsächliche Quarzanteil noch höher liegt.

Aufgrund seiner um etwa eine Größenordnung höheren Leitfähigkeit gegenüber den CSH-Phasen trägt der Quarz entscheidend zur Erhöhung der effektiven Leitfähigkeit bei. Da der Quarzanteil im Stegmaterial aufgrund bisheriger Ergebnisse nicht genau bekannt ist, wurde dieser Parameter bei den weiteren Rechenschritten variiert.

Härtedauer in h	Restquarzanteil		
	röntgenogr.	Bildanalyse	
	Gew.-%	Gew.-%	Vol.-%
3	22.0-28.6	34.49	13.03
6.5	18.0-24.0	33.06	12.48
13	14.0-21.0	29.38	11.10

Tabelle 5.2: Restquarzanteil im Gasbeton nach HUBER /66/

5.3.3. Makroporen

Als letzter Rechengang wurde nun das mit Quarzkörnern durchsetzte Stegmaterial mit Makroporen versehen (Einlagerunsgleichung (3.34) bzw. (3.31)). Es wurde von kugelförmigen Poren mit einer Leitfähigkeit von $\lambda_{Luft}=0.026 Wm^{-1}K^{-1}$ ausgegangen.

Da die Wärmeleitfähigkeit von Gasbeton meistens auf die Rohdichte der Steine bezogen wird, wurde der Gesamtporenanteil auf Rohdichte umgerechnet.

Das Ergebnis ist in Abb 5.6 für Quarzkonzentrationen von 0, 10 und 20Vol.-% bezogen auf das Stegmaterial dargestellt.

5.3.4. Vergleich mit experimentellen Werten und Diskussion

In Abb 5.6 sind Meßwerte, die an unterschiedlichen Proben ermittelt wurden eingetragen. AKGÜN /68/ ( ) hat eine Serie von Proben mit gleicher Rohstoffzusammensetzung und gleichen Herstellungsparametern untersucht. Lediglich der Porenanteil wurde variiert.

Die Meßwerte von HUBER /66/ ( ) stammen von Proben, bei denen der Quarzsand im Rohstoff teilweise durch Flugasche substituiert wurde.

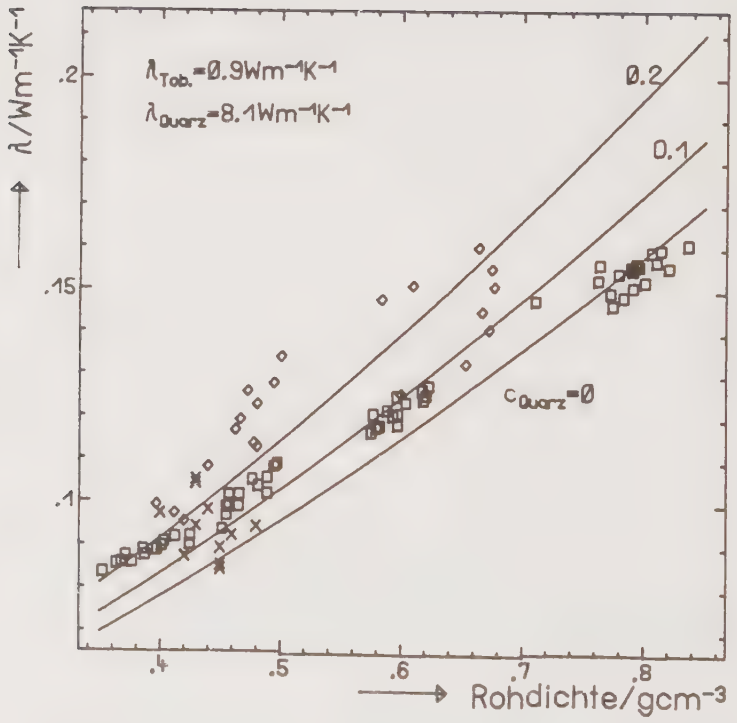


Abb. 5.6: Wärmeleitfähigkeit von Gasbeton als Funktion der Rohdichte mit berechneten Kurven für unterschiedliche Quarzanteile

□ AKGÜN /68/

× HUBER /66/

◇ STIPPL /67/

Die mit (◇) eingezeichneten Meßpunkte stammen von industriell gefertigten Steinen aus unterschiedlichen Werken (Fa. YTONG) und variieren in der Zusammensetzung aufgrund unterschiedlicher Rohstoffe stärker.

Der Vergleich mit den Kurven zeigt zunächst, daß die Modellrechnungen die richtige Größenordnung ergeben. Verglichen mit den Werten von AKGÜN (□) zeigen die berechneten Kurven allerdings einen etwas steileren Anstieg mit der Rohdichte. AKGÜN hat für die Rohdichteabhängigkeit einen linearen Zusammenhang gefunden /68/.

Da über den tatsächlichen Quarzgehalt der gemessenen Proben keine sichere Aussage möglich ist, kann kein direkter Vergleich von Absolutwerten angestellt werden.

Bei aller Vorsicht, mit der das Ergebnis dieser Berechnungen bewertet werden sollte, kann man aber abschätzen, daß ein Quarzanteil von 20% im Stegmaterial die Wärmeleitfähigkeit des Gasbetons je nach Rohdichte um etwa 10-20% gegenüber dem quarzfreien Material erhöht.

Bei den Modellrechnungen wurde eine Reihe von Annahmen gemacht, die möglicherweise Fehlerursachen darstellen:

- Die zugrunde liegenden Gleichungen sind trotz der im Abschnitt 4. gefundenen Übereinstimmung mit Modellsystemen mit Vorsicht zu betrachten. Dabei auftretende systematische Fehler können sich bei dem hier angewandten schrittweisen Vorgehen summieren.
- Es wurde angenommen, daß die überschüssige Kieselsäure in Form von Quarz vorliegt. Dies ist aber sicher nur teilweise richtig, da auch amorphes SiO_2 vorhanden ist. Außerdem wurden andere Phasen wie der Calzit, der immerhin eine Wärmeleitfähigkeit von $4.47 Wm^{-1}K^{-1}$ aufweist, vernachlässigt.
- Es konnten für die Mikroporosität nur Schätzwerte eingesetzt werden. Der Einfluß dieser Größe wird im Abschnitt 5.4. noch diskutiert.
- Strahlung in den Poren wurde vernachlässigt, was aufgrund der im Abschnitt 2. dargestellten Temperaturabhängigkeit des Strahlungsbeitrags sicher berechtigt ist.

5.4. Einfluß der Porengrößenverteilung

Da mit dem Wegfall von Strahlung und Konvektion auch die porengrößenabhängigen Beiträge zur Wärmeleitfähigkeit entfallen, kann zumindest für die Makroporen eine Abhängigkeit von der Porengrößenverteilung ausgeschlossen werden.

Wie sich aus rechnerischen Versuchen mit dem Gefügemodell ergeben hat, steigt allerdings die Leitfähigkeit bei gleicher Rohdichte (und damit gleicher Gesamtprosität), wenn man die Makroporosität auf Kosten der Mikroporen im CSH-Gerüst erhöht.

Ein Extremfall ist in Abb. 5.7 dargestellt. Hier wurden die Miroporen vollständig entfernt, wodurch die Leitfähigkeit des Stegmaterials erhöht wird. Im Sinne einer erwünschten Senkung der Wärmeleitfähigkeit wäre also eine Erhöhung der Miroporosität im CSH-Gerüst anzustreben.

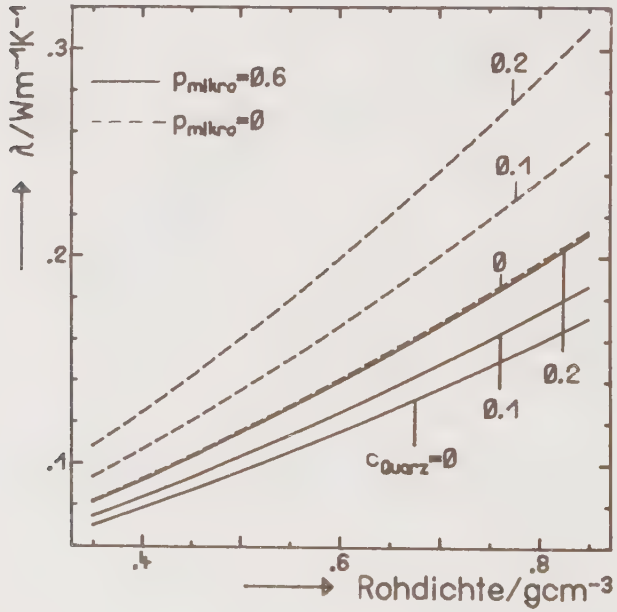


Abb. 5.7: Einfluß des Mikroporenanteils auf die Wärmeleitfähigkeit von Gasbeton nach dem Gefügemodell

Inwieweit diese modellmäßigen Ergebnisse mit den gemessenen Leitfähigkeitswerten übereinstimmen, konnte allerdings wegen der Unsicherheiten, was die Bestimmung des Feinporenanteils angeht, nicht experimentell überprüft werden.

Qualitativ hat STIPPL /67/ durch vergleichende Untersuchungen mit dem Hg-Porsimeter und mit Hilfe der Bildanalyse (TGZ) zeigen können, daß der relative Feinporenanteil bei leichten Steinen kleiner ist als bei schweren Steinen.

Bei den hier angestellten Berechnungen wurde davon ausgegangen, daß die absolute Mikroporosität im CSH-Gerüst konstant ist (unabhängig von der Gesamtporosität). Dies bedeutet, daß im Modell der relative Feinporenanteil bei steigender Gesamtporosität (und damit leichteren Steinen) kleiner wird. Insofern stimmt das Modell zumindest tendenziell mit dem von STIPPL gefundenen Zusammenhang überein.

5.5. Einfluß der Carbonatisierung

Die Eigenschaften des Gasbetons sind wie bei anderen Baustoffen auch unter dem Gesichtspunkt des Langzeitverhaltens von besonderem Interesse. Aufgrund von Alterungsprozessen ändern sich die physikalischen Eigenschaften von Baustoffen im Laufe der Zeit. In Bezug auf die Dauerhaftigkeit von porösen Calcium-Silicat-Hydrat-Baustoffen spielt dabei die Carbonatisierung eine wichtige Rolle.

Die zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Gasbeton durchgeführten Modellrechnungen haben trotz bestehender Unsicherheiten über den genauen Phasenbestand eine befriedigende Übereinstimmung mit experimentellen Werten erbracht. Deshalb lag es nahe, auch den Einfluß der Carbonatisierung auf die Wärmeleitfähigkeit mit rechnerischen Methoden abzuschätzen. Dies war auch deshalb von Interesse, weil bislang in dieser Richtung durchgeführte experimentelle Untersuchungen keine eindeutigen Ergebnisse lieferten.

5.5.1. Carbonatisierung der CSH-Phase

Unter Carbonatisierung von Calcium-Silicat-Baustoffen versteht man die Umsetzung der CSH-Phasen unter Einfluß von CO_2 aus der Atmosphäre in $CaCO_3$ (Calcit), amorphes SiO_2 und Wasser:

$$x\ CO_2 + C_xS_yH_z \longrightarrow x\ CaCO_3 + y\ SiO_2 + z\ H_2O \qquad (5.1)$$

Die CSH-Phasen zersetzen sich bei dieser Reaktion unter Bildung von gelförmigen SiO_2-Schichten und grobkristallinem Calcit, der vorzugsweise in die Poren zwischen den CSH-Mineralen hineinwächst.

Da mit $CaCO_3$ und SiO_2 im Vergleich zu den ursprünglich vorhandenen CSH-Mineralen gut leitende Phasen gebildet werden (siehe Tabelle 5.1), muß mit einer Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit des Gasbetons gerechnet werden.

5.5.2. Berechnung der Zusammensetzung des CSH-Gerüstes

Geht man vom Tobermorit als Hauptvertreter für die CSH-Phasen aus, so erhält man für die Carbonatisierungsreaktion:

$$5\ CO_2 + C_5S_6H_5 \longrightarrow 5\ CaCO_3 + 6\ SiO_2 + 5\ H_2O \qquad (5.2)$$

Da das bei der Umsetzung frei werdende Wasser je nach Umgebungsfeuchte wieder abgegeben werden kann, sollen für die folgenden Überlegungen nur die festen Reaktionspartner betrachtet werden.

Mit Hilfe der Molgewichte und der Dichte der Phasen (siehe Tabelle 5.3) läßt sich eine Feststoff-Volumenbilanz der Reaktion aufstellen:

$$\frac{M_{C_5S_6H_5}}{\rho_{C_5S_6H_5}}\ VT\ C_5S_6H_5 = 5\ \frac{M_{CaCO_3}}{\rho_{CaCO_3}}\ VT\ CaCO_3 + 6\ \frac{M_{SiO_2}}{\rho_{SiO_2}}\ VT\ SiO_2 \qquad (5.3)$$

mit M = Molgewicht
ρ = Dichte
VT = Volumenteil

	Dichte g/cm^3	Molgewicht g/mol
Tobermorit ($C_5S_6H_5$)	2.44	731
Calcit ($CaCO_3$)	2.71	100
Kieselgel (SiO_2)	2.2	60

Tabelle 5.3: Dichte und Molgewichte der bei der Carbonatisierung beteiligten Festphasen

Bezieht man auf einen Volumenteil $C_5S_6H_5$, so erhält man bei vollständiger Carbonatisierung

$$1\ VT\ C_5S_6H_5 = 5\ \frac{M_{CaCO_3}\ \rho_{C_5S_6H_5}}{M_{C_5S_6H_5}\ \rho_{CaCO_3}}\ VT\ CaCO_3 + 6\ \frac{M_{SiO_2}\ \rho_{C_5S_6H_5}}{M_{C_5S_6H_5}\ \rho_{SiO_2}}\ VT\ SiO_2$$

$$= 0.616\ VT\ CaCO_3 + 0.547\ VT\ SiO_2 \qquad (5.4)$$
$$= 1.163\ VT\ Feststoff$$

d.h. eine Feststoffzunahme um 16.3 Vol.-%.
Geht man davon aus, daß sich das Gesamtvolumen nicht ändert, so muß der Feststoffanteil auf Kosten des Porenraumes wachsen.

Ist die Ausgangszusammensetzung im nicht carbonatisierten CSH-Gerüst

Mikroporosität = p_0
Tobermoritkonzentration = $c_0 = 1-p_0$,

so läßt sich mit dem Carbonatisierungsgrad k die Zusammensetzung des Feststoffgerüstes angeben, die nach der Umsetzung von k Volumenteilen Tobermorit vorliegt:

Tobermorit	$c_{CSH} = (1-k)\ c_0$	(5.5)
Calcit	$c_{CaO_3} = 0.616\ k\ c_0$	(5.6)
Kieselgel	$c_{SiO_2} = 0.547\ k\ c_0$	(5.7)

Die verbleibende Mikroporosität ergibt sich aus

$$p_{mikro} = 1 - c_{CSH} - c_{CaCO_3} - c_{SiO_2}$$
$$p_{mikro} = p_0 - 0.163\ k\ c_0 \qquad (5.8)$$

wobei der Feststoffanteil um 0.163 k zunimmt.

5.5.3. Berechnung der Wärmeleitfähigkeit

Zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit des carbonatisierten Gasbetons wurde wie in Abschnitt 5.3. in drei Schritten vorgegangen, wobei im ersten Schritt (poröses CSH-Gerüst) als Festphasen neben dem Tobermorit auch Calcit und amorphe Kieselsäure berücksichtigt wurden.

Der Feststoffkomponente wurde dazu eine pauschale mittlere Wärmeleitfähigkeit zugeordnet, die sich aus dem mit den Volumenanteilen (Gl.(5.5)-(5.7)) gewichteten arithmetischen Mittel der Einzelleifähigkeiten errechnete. Diese Mittelung über die Feststoffleitfähigkeiten ist in Bezug auf die strukturelle Anordnung der nach der Carbonatisierung verbliebenen Phasen natürlich unzulänglich. Andererseits ist der Fehler, der bei dieser Vereinfachung gemacht wird, tolerierbar, da sich die Leitfähigkeit der Feststoffphasen maximal um den Faktor 5 unterscheiden (λ_{CSH}=0.9, λ_{SiO_2}=1.38, λ_{CaCO_3}=4.47$Wm^{-1}K^{-1}$).

Das carbonatisierte Gerüst wurde wie im Abschnitt 5.3.1. als Durchdringungsstruktur (Feststoff/Mikroporen) aufgefaßt. Die Wärmeleitfähigkeit ergab sich aus GL.(3.38).

Die Berücksichtigung des Restquarzes und der Makroporen in den beiden nächsten Rechenschritten erfolgte genau wie beim nicht carbonatisierten Gasbeton (Abschnitt 5.3.2. und 5.3.3.).

5.5.4. Rechenbeispiele

Die Abb. 5.8 und 5.9 zeigen den nach der oben beschriebenen Abschätzung berechneten Verlauf der Wärmeleitfähigkeit von Gasbeton mit zunehmender Carbonatisierung.

Abb. 5.8 bezieht sich auf Steine mit einer Rohdichte von 0.45gcm^{-3} und Restquarzgehalten von 0, 10, bzw. 20Vol.-% im Stegmaterial. Abb. 5.9 zeigt die Wärmeleitfähigkeit bei Steinen unterschiedlicher Rohdichte (0.45, 0.6, 0.8gcm^{-3}) mit 15Vol.-% Restquarz im Stegmaterial.

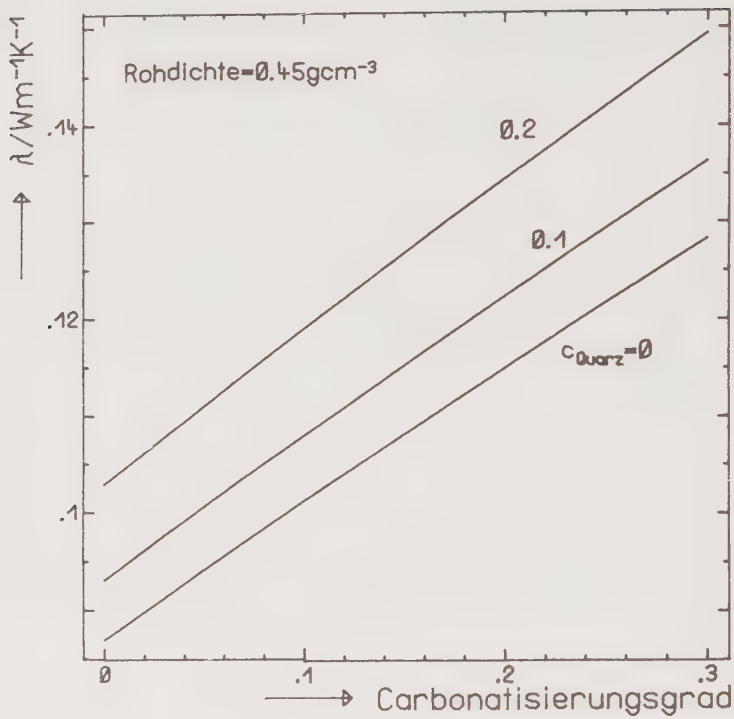


Abb. 5.8: Berechnete Wärmeleitfähigkeit von Gasbeton als Funktion des Carbonatisierungsgrades bei einer Rohdichte von 0.45gcm^{-3} und Restquarzanteilen von 0, 10 und 20Vol.-% im Stegmaterial

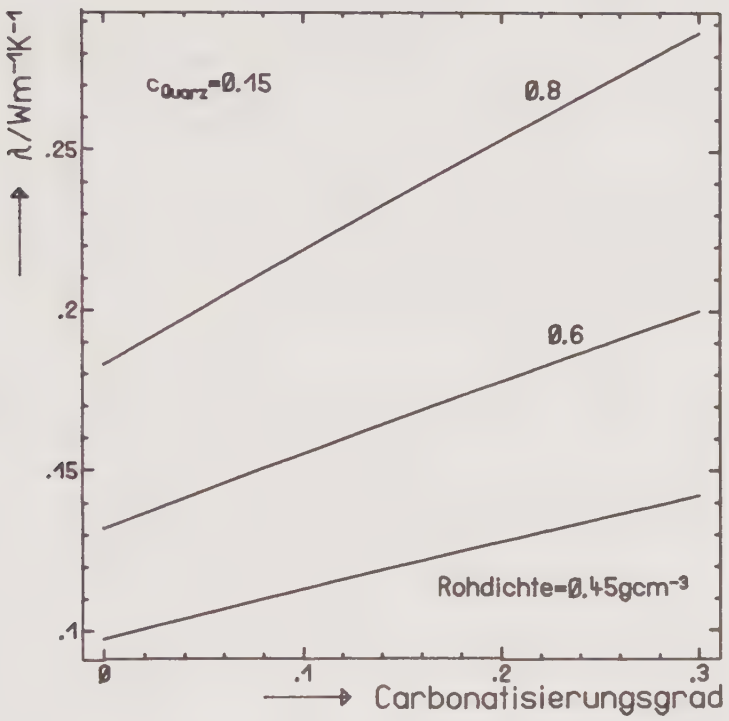


Abb. 5.9: Berechnete Wärmeleitfähigkeit von Gasbeton als Funktion des Carbonatisierungsgrades bei einem Restquarzanteil von 15Vol.-% im Stegmaterial und Rohdichten von 0.45, 0.6 und 0.8gcm^{-3}

Aus Abb. 5.9 kann man bei einem Carbonatisierungsgrad von 0.1 (d.h. 10% des ursprünglich vorhandenen Tobermorits sind in $CaCO_3$ und SiO_2 umgesetzt) einen Anstieg der Wärmeleitfähigkeit von 15-18% (je nach Rohdichte) ablesen. Bei höheren Rohdichten (weniger Poren) macht sich die Carbonatisierung stärker bemerkbar als bei leichten Steinen (stärkerer Anstieg der Wärmeleitfähigkeit mit dem Carbonatisierungsgrad).

Die hier durchgeführten Abschätzungen bestätigen zunächst die Annahme, daß die Wärmeleitfähigkeit bei der Carbonatisierung der CSH-Phasen ansteigt. Um beurteilen zu können, ob sich dieser Anstieg unter realen Einsatzbedingungen tatsächlich in nennenswertem Maß auswirken kann, sind allerdings noch einige andere Faktoren zu berücksichtigen, die bei dieser Abschätzung außer acht gelassen wurden:

- Über die Geschwindigkeit, mit der die Carbonatisierung fortschreitet, bestehen noch keine klaren Vorstellungen. Die Carbonatisierung wurde in experimentellen Untersuchungen bislang in CO_2-Atmosphären bei erhöhter Temperatur durchgeführt, was eine Übertragung auf das tatsächliche Langzeitverhalten nicht ohne weiteres zuläßt.
- Da der Angriff durch die Atmosphäre über die Außenflächen des Steines erfolgt, werden die Randbereiche zuerst betroffen. Der Porenraum nimmt aber bei der Carbonatisierung ab, so daß sich möglicherweise an der Außenfläche eine Zone bilden kann, die den weiteren Zutritt von CO_2 hemmt. D.h. die Reaktion im Inneren des Steines wird gebremst oder kommt völlig zum Stillstand.
- Die Umgebungsfeuchte spielt in Bezug auf die Reaktiongeschwindigkeit ebenfalls eine Rolle. In feuchter Atmosphäre wird die Carbonatisierung begünstigt /59/.

5.6. Zusammenfassung der Modellrechnungen am Gasbeton

Trotz der angeführten Einschränkungen, was die absolute Größe der berechneten Werte angeht, kann folgendes festgestellt werden:

Selbst bei kompliziert aufgebauten Materialien ist mit Hilfe von geeigneten Gefügemodellen und den allgemeinen Gleichungen zur Berechnung der Leitfähigkeit von Einlagerungs- und Durchdringungsgefügen zumindest eine Abschätzung möglich.

Die Genauigkeit solcher Berechnungen hängt in starkem Maße von der Kenntnis der strukturellen Parameter Gefügetyp, Konzentration der Phasen, Teilchenform und -Orientierung, sowie der Leitfähigkeit der Einzelkomponenten ab.

In Bezug auf eine mögliche Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit von Gasbeton (bei gleicher Porosität, da sonst die Festigkeit sinkt) bestätigen die Modellrechnungen die Annahme, daß vor allem eine Senkung des Restquarzanteils angestrebt werden sollte. Dies wäre z.B. durch Substitution des Quarzes im Rohstoff durch amorphe oder leichter lösliche Kieselsäureträger denkbar. Allerdings kann nicht ausgeschlossen werden, daß sich dies nachteilig auf die Festigkeit auswirkt.

Eine Abschätzung über den Einfluß der Carbonatisierung zeigt wie erwartet, daß die Wärmeleitfähigkeit mit zunehmender Zersetzung der CSH-Phasen in $CaCO_3$ und SiO_2 ansteigt. Um über das tatsächliche Langzeitverhalten genauere Aussagen zu ermöglichen, sind allerdings noch Untersuchungen über die Reaktionskinetik und den Einfluß unterschiedlicher Umgebungsbedingungen (Feuchtigkeit) notwendig.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch Modellrechnungen an Kalksandsteinen durchgeführt. Diese Ergebnisse sowie ein Teil der hier dargestellten Arbeit wurden bereits veröffentlicht /59,69/.

6. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden verschiedene Modelle zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit mehrphasiger Werkstoffe auf ihre Anwendbarkeit bei unterschiedlichen Gefügetypen überprüft, um anschließend Möglichkeiten aufzuzeigen, wie solche Berechnungen auch bei komplizierten Gefügen durchgeführt werden können.

Zunächst wurden aus den zahlreichen in der Literatur veröffentlichten Gleichungen zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit (oder anderer analoger Eigenschaften) stellvertretend einige typische Beispiele ausgewählt und kurz dargestellt.

Anhand von Meßwerten unterschiedlicher Gefügetypen und Materialien wurden diese Gleichungen auf ihre Zuverlässigkeit hin überprüft. Dabei wurde vor allem auf möglichst vielseitige Anwendbarkeit geachtet.

Es stellte sich heraus, daß die von ONDRACEK und SCHULZ angegebenen allgemeinen Gleichungen zur Berechnung der Leitfähigkeit aus den Leitwerten der Einzelkomponenten und den Gefügeparametern Konzentration, Form und Orientierung generell gute Übereinstimmung mit den Meßwerten ergaben.

Aufgrund ihrer Flexibilität wurden diese Gleichungen dann für die schrittweise Berechnung von komplizierten Gefügen verwendet.

Am Beispiel des Gasbetons wurde gezeigt, daß komplizierte mehrphasige Gefüge durch Unterteilung in einfachere Einheiten, soweit dies die Struktur zuläßt, mit den Gleichungen für Zweiphasensysteme berechnet werden können.

Diese Modellrechnungen können neben experimentellen Untersuchungen als zusätzliches Hilfsmittel verwendet werden, um die Wärmeleitfähigkeit durch Änderung des Gefüges bzw. der Zusammensetzung gezielt zu beeinflussen.

7. LITERATUR

1 G. ONDRACEK, B. SCHULZ
Zur Leitfähigkeit von Cermets und anderen mehrphasigen Werkstoffen
I. Theoretische Ansätze zur Konzentrations- und Stereometrieabhängigkeit
Ber. DKG 48(1971) 427-476

2 G. ONDRACEK
Zur quantitativen Gefüge-Feldeigenschaftskorrelation mehrphasiger Werkstoffe
Teil I: Theorie der Gefügestruktur-Feldeigenschafts-Gleichungen zweiphasiger Werkstoffe
Metall 5(1982) 523-531

3 B. SCHULZ
Die Abhängigkeit der Feldeigenschaften zweiphasiger Werkstoffe von ihrem Gefügeaufbau
Dissertation, Universität Karlsruhe, 1970

4 Y. S. TOULOUKIAN
Thermophysical properties of matter, Vol. 2 Thermal conductivity, nonmetallic solids
IFI/Plenum, New York, 1970

5 W. D. KINGERY
Introduction to ceramics
John Wiley & Sons, New York, 1976

6 W. J. MOORE, D. O. HUMMEL
Physikalische Chemie, 2.Aufl.
Walter de Gruyter, Berlin, 1976

7 W. WOODSIDE, J. H. MESSMER
Molecular effects in heat conduction through porous rocks
J. Geophys. Research 65(1960) 3481

8 O. KRISCHER
Die wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknungstechnik
2. Aufl. , Springer-Verlag, Berlin, 1963

9 A. L. LOEB
Thermal conductivity: VIII, A theory of thermal conductivity of porous materials
J. Am. Ceram. Soc. 37(1954) 96-99

10 G. P. MARINO
Radiation transfer across a spherical pore on a linear temperature gradient
Trans. Metall. Soc. AIME 245(1969) 821-823

11 G. JOOS
Lehrbuch der theoretischen Physik, 11. Aufl.
Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/Main, 1965

12 D. M. DAWSON, A. BRIGGS
Prediction of the thermal conductivity of insulating materials
J. Mater. Sci. 16(1981) 3346-3356

13 W. WOODSIDE, J. H. MESSMER
Thermal conductivity of porous media, I. Unconsolidated sands
J. Appl. Phys. 32(1961) 1688-1706

14 K. LICHTENECKER
Z.PhysikK 27(1926) 115

15 H. W. RUSSEL
Principles of heat flow in porous insulators
J. Am. Ceram. Soc. 18(1935) 1

16 P. B. L. CHAURASIA, D. R. CHAUDHARY, R. C. BHANDARI
Effective thermal conductivity of two-phase systems
Indian J. Pure Appl. Phys. 16(1978) 963-967

17 P. B. L. CHAURASIA
Thermal conductivity of two-phase storage materials
Indian J. Pure Appl. Phys. 20(1982) 145-147

18 L. TOPPER
Analysis of porous thermal insulating materials
Ind. Eng. Chem. 47(1955) 1377-1379

19 T. B. JEFFERSON, O. W. WITZELL, W. L. SIBBIT
Thermal conductivity of graphite-silicone oil and graphite-water suspensions
Ind. Eng. Chem. 50(1958) 1589-1592

20 G. T. TSAO
Thermal conductivity of two-phase materials
Ind. Eng. Chem. 53(1961) 395-397

21 S. C. CHENG, R. I. VACHON
The prediction of the thermal conductivity of two and three phase solid heterogeneous mixtures
Int. J. Heat Mass Transfer 12(1969) 249-264

22 R. A. CRANE, R. I. VACHON
A prediction of the bounds on the effective thermal conductivity of granular materials
Int. J. Heat Mass Transfer 20(1977) 711-723

23 W. KNAPPE, H.-J. OTT, G. WAGNER
Berechnung und Messung der Wärmeleitfähigkeit von glasfaserverstärkten Kunststoffen
Kunststoffe 68(1978) 426-429

24 Z. HASHIN, S. SHTRIKMAN
A variational approach to the theory of effective magnetic permeability of multiphase materials
J. Appl. Phys. 33(1962) 3125-3131

25 E. BEHRENS
Thermal conductivity of composite materials
J. Comp. Mater. 2(1968) 2-17

26 R. LANDAUER
The elctrical resistance of binary metallic mixtures
J. Appl. Phys. 23(1952) 779-784

27 D. A. G. BRUGGEMAN
Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen
I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen
Ann. Phys. 5(1935) 636-679

28 W. NIESEL
Die Dielektrizitätskonstanten heterogener Mischkörper aus isotropen und anisotropen Substanzen
Ann. Phys. 6(1952) 336-348

29 J. C. MAXWELL
Treatise on electricity and magnetism
Vol. 1, Clarendon Press, Oxford, 1904

30 J. W. RAYLEIGH
On the influence of obstacles arranged in rectangular order upon the properties of a medium
Phil. Mag. 34(1892) 481

31 J. DONEA
Thermal conductivities based on variational principles
J. Comp. Mater. 6(1972) 262-266

32 G. H. NEALE, W. K. NADER
Prediction of transport processes within porous media: diffusive flow processes within a homogeneous swarm of spherical particles
AIChE Journal 19(1973) 112-119

33 Z. P. SHULMAN, L. N. NOVICHYONOK, E. P. BELKAYA, B. M. KHUSID, V. V. MELNICHENKO
Thermal conductivity of metal-filled systems
Int. J. Heat Mass Transfer 25(1982) 643-651

34 H. T. DAVIS, L. R. VALENCOURT, C. E. JOHNSON
Transport properties in composite media
J. Am. Ceram. Soc. 58(1975) 446-452

35 R. L. HAMILTON, O. K. CROSSER
Thermal conductivity of heterogeneous two-component systems
Ind. Eng. Chem. Fund. 1(1962) 187-191

36 H. FRICKE
A mathematical treatment of the electric conductivity and capacity of disperse systems, I. The electric conductivity of a suspension of homogeneous spheroids
Phys. Rev. 24(1924) 575-587

37 W. D. KINGERY
Thermal conductivity: XIV, Conductivity of multi-component systems
J. Am. Ceram. Soc. 42(1959) 617-627

38 S. KIRKPATRICK
Percolation and conduction
Rev. Mod. Phys. 45(1973) 574-588

39 E. FELDTKELLER
Dielektrische und magnetische Materialeigenschaften I
BI-Hochschultaschenbuch, Band 485, Mannheim, 1973

40 G. ONDRACEK
Zur quantitativen Beschreibung des stereometrischen Aufbaus mehrphasiger Werkstoffe
Sci. Ceram. 6(1973) III

41 R. PEJSA
Über die Korrelation Gefüge-Eigenschaften an porösen Werkstoffen
Dissertation, Universität Karlsruhe, 1981

42 R. C. PROGELHOF, J. L. THRONE, R. R. RUETSCH
Methods for predicting the thermal conductivity of composite systems: A review
Polym. Eng. Sci. 16(1976) 615-625

43 Y. C. CHIEW, E. D. GLANDT
The effect of structure on the conductivity of a dispersion
J. Colloid Interface Sci. 94(1983) 90-104

44 H. J. LEE, R. E. TYLOR
Thermal diffusivity of composites
J. Appl. Phys. 47(1976) 148-151

45 J. C. KOH, A. FORTINI
Prediction of thermal conductivity and electrical resistivity of porous metallic materials
Int. J. Heat Mass Transfer 16(1973) 2013-2022

46 A. SUGAWARA, Y. YOSHIZAWA
An experimental investigation on the thermal conductivity of consolidated porous materials
J Appl. Phys. 33(1962) 3135-3138

47 S. K. RHEE
Porosity-thermal conductivity correlations for ceramic materials
Mat. Sci. Eng. 20(1975) 89-93

48 J. FRANCL, W. D. KINGERY
Thermal conductivity: IX, Experimental investigations of the effect of porosity on the thermal conductivity
J. Am. Ceram. Soc. 37(1954) 99

49 S. C. CHENG, Y. S. LAW, C. C. Y. KWAN
Thermal conductivity of two-phase and three-phase heterogeneous solid mixtures
Int. J. Heat Mass Transfer 15(1972) 355-358

50 D. W. SUNDSTROM, Y. LEE
Thermal conductivity of polymeres filled with particulate solids
J. Appl. Polym. Sci. 16(1972) 3159-3167

51 R. TAYLOR
Thermal diffusivity of composites
High Temperature-High Pressure 15(1983) 299-309

52 S. C. CHENG, Y. S. LAW, C. C. Y. KWAN
Thermal conductivity of two-phase and three-phase heterogeneous solid mixtures
Int. J. Heat Mass Transfer 15(1972) 355-358

53 J. C. R. TURNER
The electrical conductance of liquid-fluidized beds of spheres
Chem. Eng. Sci. 31(1976) 487-492

54 R. E. MEREDITH, C. W. TOBIAS
Resistance to potential flow through a cubical array of spheres
J. Appl. Phys. 31(1960) 1270-1273

55 U. BAST
Untersuchung der titanreichen Sekundärphase $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ in $BaTiO_3$-Keramik
Dissertation, Universität Erlangen, noch nicht veröffentl.

56 B. BUDIANSKY
Thermal and thermoelastic properties of isotropic composites
J. Comp. Mater. 4(1970) 286-295

57 W. J. BUYKX, M. V. SWAIN
Thermal diffusivity of zirconia partially and fully stabilized with magnesia
Advances in Ceramics Vol. 12, Science and Technology of Zirconia II (1984) 518-527

58 R. L. HAMILTON
Thermal conductivity of two-phase materials
Dissertation, University of Oklahoma, 1960

59 H. MÖRTEL
Wärmeleitfähigkeit und Festigkeit von Calzium-Hydrosilikat-Produkten
Abschlußbericht zum DFG-Forschungsvorhaben Mo 256/6 und Mo 256/7
Institut f. Werkstoffwissenschaften III, Universität Erlangen,1984

60 H. F. W. TAYLOR
The chemistry of cements
Academic Press,1964

61 American Institute of Physics Handbook
2nd. ed., McGraw-Hill, New York, 1963

62 W. DREYER
Materialverhalten anisotroper Festkörper, Applied Mineralogy 7
Springer-Verlag, Wien-New-York, 1974

63 P. RAMDOHR, H. STRUNZ
Klockmann's Lehrbuch der Mineralogie
15. Aufl., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1967

64 R. STOEPHASIUS
Einfluß von Silikatphasen und des Porenvolumens auf die Wärmeleitfähigkeit von Kalksandstein
Studienarbeit, Universität Erlangen, 1980

65 J. SCHRÖDER
Eine einfache Methode zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von festen Stoffen
Phillips Technische Rundschau 21(1959/60) 364-368

66 H. HUBER
Konsequenzen der Substitution von Sand durch Flugasche bei der Gasbetonproduktion
Diplom-Arbeit, Universität Erlangen, 1984

67 H. STIPPL
Porositätscharakterisierung von Gasbeton unterschiedlicher Rohdichte mit TGZ und Hg-Porosimeter
Studienarbeit, Universität Erlangen, 1982

68 H. AKGÜN
Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit und Festigkeit von Porosität und Feuchte von Calzium-Silikat-Hydrat-Produkten
Diplom-Arbeit, Universität Erlangen, 1982

69 H.-J. BEIE
Modellmäßige Behandlung der Wärmeleitfähigkeit bei mehrphasigen Systemen
Tagungsbericht zum Steine und Erdentag vom 11.-14.10.1984, Clausthal-Zellerfeld, 51-56

70 C. JORDAN-ENGELN, F. REUTTER
Numerische Mathematik für Ingenieure
BI-Hochschultaschenbuch, Band 104, Mannheim, 1978

71 Handbook of Chemistry and Physics
62nd Ed., CRC Press, 1981-1982

A Numerische Lösung der allgemeinen Gleichungen für Einlagerungs- bzw. Durchdringungsgefüge

Die allgemeinen Gleichungen für Einlagerungs- und Durchdringungsstruktur von ONDRACEK und SCHULZ (3.34) und (3.38) sind algebraisch nicht nach λ_e auflösbar. Lediglich für die Einlagerungsgleichung (3.34) lassen sich bei einigen speziellen Fällen Lösungen angeben. Dies sind die Fälle, die bereits von NIESEL /28/ bzw. BRUGGEMAN /27/ angegeben wurden.

Zur Berechnung allgemeiner Lösungen wurde deshalb ein Iterationsverfahren verwendet. Gl. (3.34) wurde umgeformt in

$$f(\lambda) = c_D - 1 + \left(\frac{\lambda_M}{\lambda}\right)^a \frac{\lambda_D - \lambda}{\lambda_D - \lambda_M} \left(\frac{\lambda + b\lambda_D}{\lambda_M + b\lambda_D}\right)^d \qquad (a.1)$$

wobei die Parameter a, b und d nur vom Orientierungsfaktor $\cos^2\alpha_D$ und vom Formfaktor F_D abhängen (siehe Gl. (3.35)-(3.37)).

Gl. (3.38) für die Durchdringungsstruktur hat bereits diese Form:

$$g(\lambda) = c_1(\lambda_1 - \lambda)R_1 + c_2(\lambda_2 - \lambda)R_2 \qquad (A.2)$$

mit der Abkürzung für i= 1,2

$$R_i = \frac{1-\cos^2\alpha_i}{\lambda_e + (\lambda_i - \lambda_e)F_i} + \frac{\cos^2\alpha_i}{\lambda_e + (\lambda_i - \lambda_e)(1-2F_i)} \qquad (A.3)$$

Damit sind die Lösungen der Gl. (3.34) bzw. (3.38) Nullstellen der Funktionen $f(\lambda)$ bzw. $g(\lambda)$ im Intervall $[\lambda_{min}, \lambda_{max}]$. Da physikalisch sinnvolle Lösungen immer zwischen der effektiven Leitfähigkeit für Parallel- und Reihenschaltung liegen müssen, wurden diese als Grenzwerte verwendet:

$$\lambda_{min} = \lambda_{seriell} \qquad (A.4)$$

$$\lambda_{max} = \lambda_{parallel} \qquad (A.5)$$

Zur Berechnung wurde das in /70, S.53/ beschriebene Iterationsverfahren "Regula falsi" verwendet. Als Startwert für die Iterationsfolge wurde der Mittelwert der beiden Grenzwerte λ_{min} und λ_{max} eingesetzt.

B Verfahren zur Berechnung der Leitfähigkeit bei mehreren Einlagerungsphasen

Zur Berechnung der Leitfähigkeit von Gefügen mit mehreren diskontinuierlichen Phasen in einer kontinuierlichen Matrix erscheint zunächst eine mehrfache Anwendung der allgemeinen Gl.(3.34) für zweiphasige Einlagerungsstrukturen naheliegend. D.h. bei zwei eingelagerten Teilchensorten wird zuerst eine Phase in das Matrixmaterial eingesetzt und die aus Gl.(3.34) resultierende Leitfähigkeit wird einer "fiktiven" Matrix zugeordnet. Diese Matrix stellt eine homogene Mischung dar, in die im nächsten Schritt die zweite Teilchensorte eingebracht wird.

Wie sich jedoch rechnerisch zeigen läßt, führt diese Methode zu keinem eindeutigen Ergebnis, da sich je nach der Reihenfolge, in der die Komponenten eingelagert werden, unterschiedliche effektive Leitfähigkeiten ergeben. Angebracht ist diese Methode nur dann, wenn aufgrund einer bestimmten Gefügeausbildung eine besondere Reihenfolge beim schrittweisen Vorgehen als physikalisch sinnvoll erscheint (vergl. Abschitt 4.4. und 5.1.3.).

Um diese Schwierigkeit zu umgehen, wurde ein numerisches Verfahren verwendet, das die bei der Ableitung der allgemeinen Gl.(3.34) zugrundeliegende Vorstellung von sukzessiven kleinen Einstreuungen in ein homogenes Medium für mehrere Teilchensorten nachvollzieht.

Ausgehend von der für geringe Teilchenkonzentration geltenden Gl. (3.27) erhält man durch "schematische Differentiation" /2/ die Änderung der Leitfähigkeit nach Zugabe einer kleinen Menge ∂c_{D_1} der Phase D_1

$$\partial\lambda = (\lambda_D - \lambda) \frac{S_{D_1}(\lambda)}{1-c_{D_1}} \partial c_{D_1} \qquad (B.1)$$

Analog gilt für eine andere Phase D_2

$$\partial\lambda = (\lambda_D - \lambda) \frac{S_{D_2}(\lambda)}{1-c_{D_2}} \partial c_{D_2} \qquad (B.2)$$

mit den Abkürzungen

$$S_{D_i}(\lambda) = \frac{1-\cos^2\alpha_{D_i}}{\lambda+(\lambda_{D_i}-\lambda)F_{D_i}} + \frac{\cos^2\alpha_{D_i}}{\lambda+(\lambda_{D_i}-\lambda)(1-F_{D_i})} \tag{B.3}$$

Nach der Einstreuung von kleinen Mengen beider Phasen beträgt die Gesamtänderung der Leitfähigkeit

$$d\lambda = \frac{\partial\lambda}{\partial c_{D_1}} dc_{D_1} + \frac{\partial\lambda}{\partial c_{D_2}} dc_{D_2} \tag{B.4}$$

Setzt man (B.1) und (B.2) ein, erhält man

$$d\lambda = \left(\frac{S_{D_1}(\lambda)}{1-c_{D_1}} (\lambda_{D_1}-\lambda)\, dc_{D_1} + \frac{S_{D_2}(\lambda)}{1-c_{D_2}} (\lambda_{D_2}-\lambda)\, dc_{D_2}\right) \tag{B.5}$$

für zwei Phasen. Für m Phasen ergibt sich entsprechend

$$d\lambda = \lambda \sum_{i=1}^{m} \frac{S_{D_i}(\lambda)}{1-c_{D_i}} (\lambda_{D_i}-\lambda)\, dc_{D_i} \tag{B.6}$$

Diese Gleichung beschreibt die Änderung der Gesamtleitfähigkeit nach infinitesimal kleinen Zugaben dc_{D_i} von Teilchen der Phase D_i $(i=1,\ldots,m)$.

Analog zu dem in Abschnitt 3.2. beschriebenen Weg wird nun der Mischkörper nach einer Einstreuung als homogen betrachtet, wobei sich seine Leitfähigkeit auf $\lambda+d\lambda$ geändert hat. Dies kann man so oft wiederholen, bis die endgültigen Phasenkonzentrationen erreicht sind.

Numerisch läßt sich dies durch Aufsummieren der Leitfähigkeitsänderungen d näherungsweise nachvollziehen. Man erhält die Summenformel

$$\lambda_e = \sum_{\kappa=1}^{n} \lambda_{\kappa-1} \cdot \{ 1 + \sum_{i=1}^{m} [(\lambda_{D_i} - \lambda_{k-1}) \frac{S_{D_i}(\lambda_{\kappa-1})}{1-c_{D_{i,\kappa-1}}} \Delta c_{D_i}]\} \qquad (B.7)$$

mit $\Delta c_{D_i} = c_{D_i}/n$ und $\lambda_0 = \lambda_M$.

Die Näherung ist um so besser, je größer die Zahl der Summationsschritte n bzw. je kleiner die Menge Δc_{D_i} der bei den Einzelschritten zugegebenen Phase D_i ist. Das Ergebnis, das diese Formel liefert, ist nicht von der Reihenfolge der Einstreuungen abhängig.

Dieses Verfahren wurde folgendermaßen überprüft:

Zunächst wurde nach Formel (B.7) λ_e für zwei Phasen (m=2) mit den Anteilen c_{D_1} und c_{D_2} und den Parametern $\lambda_{D_1}=\lambda_{D_2}$, $\alpha_{D_1}=\alpha_{D_2}$, $F_{D_1}=F_{D_2}$ berechnet.

Für eine Phase mit der Konzentration $c_D=c_{D_1}+c_{D_2}$ und ansonsten gleichen Eigenschaften wie die Phasen D_1 und D_2 muß sich dann bei Einsetzen in Gl. (3.34) die gleiche Leitfähigkeit ergeben, wenn das oben beschriebene Verfahren richtig ist.

Ein Widerspruch ergab sich bei dieser Überprüfung nicht.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Oel, der diese Arbeit ermöglicht hat, und Herrn Dr. Mörtel, für seine ständige Hilfsbereitschaft und die Förderung und Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Danken möchte ich auch Herrn Prof. Dr. Tomandl, der immer zu einem Gespräch bereit war und mir in zahlreichen Diskussionen wertvolle Anregungen gab.

Herrn Huber danke ich für hilfreiche Diskussionen und für die Messungen mit dem IBAS-Gerät.

Mein herzlicher Dank gilt auch Herrn Bast, der mir Meßergebnisse aus seiner Dissertation überlassen hat.

Außerdem danke ich Herrn Dr. Hums und Herrn Lippe von der Fa. Ytong für hilfreiche Gespräche und Anregungen.

Allen Mitarbeitern des Instituts danke ich für ihre Mithilfe, besonders Frau Piper und Frau Sografos für die Arbeiten im Fotolabor und Herrn Helland für die Beratung bei mathematischen Problemen.

Lebenslauf

11.12.1954	geboren in Würzburg
	Schule
1961-1965	Volkschule in Regensburg
1965-1966	Gymnasium in Regensburg
1966-1974	Gymnasium in Nürnberg
22.06.1974	Abitur
01.07.1974-30.09.1975	Wehrdienst in Neumünster
1975-1981	Studium Universität Erlangen-Nürnberg Fachrichtung Werkstoffwissenschaften Hauptfach: Glas und Keramik
17.05.1978	Diplom-Ingenieur-Vorprüfung
30.04.1981	Diplom-Ingenieur-Hauptprüfung Diplomarbeit: "Elektrische Leitfähigkeit von akzeptordotiertem $BaTiO_3$ als Funktion von Sauerstoffpartialdruck und Temperatur - Aufbau einer Meßapparatur und Messungen"
01.07.1981-30.09.1985	Wissenschaftlicher Angestellter und Doktorand am Institut für Werkstoffwissenschaften III (Glas und Keramik) der Universität Erlangen-Nürnberg
seit 01.11.1985	bei Fa. Siemens in Erlangen